



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS

**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS  
COMESTÍVEIS A BASE DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE  
INCORPORADOS COM CRISTAIS E MICROCRISTAIS DE  
CURCUMINA**

Helena Kirchner Feldhaus

Florianópolis

2018

Helena Kirchner Feldhaus

**FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS A  
BASE DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE INCORPORADOS DE CRISTAIS E  
MICROCRISTAIS DE CURCUMINA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Santa Catarina apresentado como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Coorientadora: Me. Jéssica de Matos Fonseca

Florianópolis

2018

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Santa Catarina, pelo ensino gratuito e de qualidade.

À professora Dr<sup>a</sup>. Alcilene R. M. Fritz, pela motivação e pelos conhecimentos passados durante o desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso.

À minha coorientadora Jéssica, que como num passe de mágica, apareceu com muita determinação, vontade de ensinar e ajudar, me apoiando e ajudando no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Lenilton, Milena, Fernanda e Laura que muito me auxiliam no desenvolvimento deste trabalho com seus conhecimentos. Assim como todos integrantes do PROFI que me ajudaram durante este período.

Às minhas amigas de graduação, Ana, Isabella, Letícia e Renata, por fazerem parte de todos esses anos de graduação, compartilhando das mesmas angústias e alegrias.

Agradeço imensamente aos meus pais, José Carlos Feldhaus e Neusa Kirchner Feldhaus, pelo amor e carinho incondicional, pela minha educação e por não medirem esforços para tornar os sonhos de nossa família realidade.

À minha irmã Heloísa e meu irmão Ramices, pela nossa amizade e companheirismo, pelas conversas, pelos exemplos e ensinamentos durante a minha vida.

A toda a minha família e amigos, que mesmo perto ou longe, sempre estão presentes, dispostos a conversar e me dar forças para continuar.

## RESUMO

A curcumina é um composto obtido a partir dos rizomas da *Curcuma longa L.* e possui propriedades funcionais tecnológicas, nutricionais, bioativas e farmacêuticas, porém apresenta baixa biodisponibilidade. Na tentativa de aumentar a biodisponibilidade da curcumina, técnicas de precipitação por antissolvente e de incorporação da curcumina em um excipiente, como o Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), vem sendo estudadas. Assim, buscou-se avaliar a capacidade do HPMC como base polimérica biodegradável e de excipiente aliada à redução do tamanho dos cristais de curcumina, para controlar e aumentar a migração de curcumina para um fluido simulante de alimentos. Neste trabalho foram realizadas caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC), composição química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e da cristalinidade por difratometria de raios-X (DRX) dos cristais de curcumina e microcristais de curcumina e dos revestimentos à base de HPMC puro e incorporados dos cristais e microcristais. Os revestimentos também foram caracterização quanto às propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água e aos gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que a técnica de precipitação foi efetiva no aumento da migração da curcumina do revestimento para o meio simulante, sendo que o percentual de microcristais de curcumina liberado para o meio foi de 54%, enquanto o de cristais de curcumina foi de 8%. Isso foi possível devido à redução do tamanho dos cristais de curcumina e devido a mudanças polimórficas dos cristais, os quais foram amorfizados parcialmente devido à precipitação por antissolvente. Esses resultados foram comprovados pelas análises de DSC, FTIR e de DRX, mostrando que a técnica utilizada para redução do tamanho dos cristais e a utilização de HPMC como excipiente para a curcumina foram promissores nos estudos iniciais visando aumentar a biodisponibilidade da curcumina.

**Palavras chaves:** Curcumina, microcristais, precipitação por antissolvente, revestimentos comestíveis, hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

## ABSTRACT

Curcumin is a compound obtained from the rhizomes of *Curcuma longa* L. and has nutritional, bioactive and pharmaceutical functional properties, but presents low bioavailability. In attempt to increase the bioavailability of curcumin, the techniques of precipitation by antisolvent and incorporation of curcumin into an excipient have been studied. Thus, the ability of Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) as biodegradable polymeric base and excipient combined with the reduction of the size of curcumin crystals to control and increase the release of curcumin in vitro to a food stimulant medium was evaluated. This work was carried out using morphology by scanning electron microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffractometry (XRD) crystallinity of crystals of curcumin and microcrystals of curcumin and of HPMC-based coatings incorporated from crystals. The coatings were still characterized by the mechanical properties and permeability to water vapor and O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> gases. The results showed that the technique of precipitation was effective on increasing the migration of curcumin from the coating to the simulant medium and the percentage growth of curcumin production released to the medium was 54%, while for the crystals of curcumin was 8%. This was possible due the reducing of the size of the crystals of curcumin and to polymorphic changes of the crystals, which were amortized partially due the precipitation by antisolvent. DSC, FTIR and XRD analyses substantiated the results, showing that the technique used to reduce crystal size and use of HPMC as an excipient for curcumin were promising on the initial studies aim to increase the bioavailability of curcumin.

**Keywords:** Curcumin, microcrystals, antisolvent precipitation, coatings edible, hydroxypropylmethylcellulose (HPMC).

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Estrutura química dos curcuminoides (A) forma cetônica (B) forma enólica.....	14
<b>Figura 2-</b> Estrutura química da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....	17
<b>Figura 3-</b> Imagens dos revestimentos comestíveis à base de HPMC puro (controle) (a), incorporado de cristais (HPMC-C) (b) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC) (c). ....	27
<b>Figura 4-</b> Aparato experimental montado para medir a permeabilidade de gás nos revestimentos. ....	31
<b>Figura 5-</b> Curva de calibração padrão de curcumina. ....	32
<b>Figura 6-</b> Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de cristais e microcristais de curcumina. ....	33
<b>Figura 7-</b> Termogramas de cristais (C) e microcristais de curcumina (MC).....	35
<b>Figura 8-</b> Espectros dos cristais (C) e de microcristais de curcumina (MC) obtidos por FTIR .....	37
<b>Figura 9-</b> Difractogramas referente às amostras de cristais (C) e de microcristais de curcumina (MC) obtidos por DRX.....	38
<b>Figura 10-</b> Micrografias de MEV dos revestimentos à base de HPMC puro, incorporados de cristais e microcristais de curcumina.....	42
<b>Figura 11-</b> FTIR dos revestimentos controle (HPMC) e com incorporação de cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC).....	44
<b>Figura 12-</b> Termogramas de DSC referentes ao histórico térmico dos revestimentos controle (HPMC) e com incorporação de cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC).....	45
<b>Figura 13-</b> Termogramas de DSC referentes à segunda varredura para os revestimentos controle (HPMC) e com incorporação cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC).....	46
<b>Figura 14-</b> Estudo cinético da migração de curcumina e de microcristais de curcumina para fluido simulante incorporados em matriz de HPMC a 25°C.....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Formulações dos revestimentos controle à base de HPMC e incorporados de curcumina não tratada (HPMC-C) e de microcristais de curcumina obtidos via precipitação por antissolvente (HPMC-MC). .....	26
<b>Tabela 2-</b> Média e desvio padrão da Espessura, Umidade, Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e Permeabilidade aos gases CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> dos revestimentos comestíveis à base de HPMC puro e incorporado cristais (HPMC-C) e microcristais de curcumina (HPMC-MC).....	40
<b>Tabela 3.</b> Média e Desvio Padrão das propriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis: Tensão de ruptura, Deformação, Módulo de Young. ....	41
<b>Tabela 4-</b> Média e Desvio Padrão dos Coeficientes de Difusão (D <sub>ab</sub> ) dos cristais e dos microcristais de curcumina dos revestimentos comestíveis à base de HPMC para o fluido simulante.....	47

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
1.1 OBJETIVOS .....	11
1.1.1 Objetivo geral .....	11
1.1.2 Objetivos específicos .....	11
2.1 CURCUMINA .....	12
2.2 PRECIPITAÇÃO POR ANTISSOLVENTE .....	15
2.3 EMBALAGENS ATIVAS .....	15
2.3.1 Classificação e composição dos revestimentos comestíveis .....	16
2.3.1.1 Macromoléculas.....	17
2.3.1.2 Plastificantes .....	18
2.3.1.3 Emulsificantes .....	19
2.3.1.4 Incorporação do composto ativo nos revestimentos alimentícios .....	19
2.3.2 Preparação dos revestimentos comestíveis.....	19
2.3.3 Propriedades dos revestimentos comestíveis.....	20
2.3.4 Permeabilidade a gases dos revestimentos comestíveis .....	21
2.3.5 Migração de compostos ativos do revestimento.....	22
2.3.6 Aplicações de revestimentos .....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 MATERIAIS .....	25
3.2 PREPARAÇÃO DOS MICROCRISTAIS DE CURCUMINA .....	25
3.3 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE HPMC INCORPORADOS DE CURCUMINA.....	25
3.4 CARACTERIZAÇÕES .....	27
3.4.1 Morfologia.....	27
3.4.2 Propriedades térmicas.....	28



3.4.3 Composição química .....	28
3.4.4 Espessura e Umidade.....	28
3.4.5 Propriedades de barreira ao vapor de água, O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> .....	29
3.4.6 Propriedades mecânicas.....	31
3.4.7 Difração de Raios X .....	31
3.4.8 Migração da curcumina em fluido simulante .....	32
3.4.9 Análise estatística .....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS E MICROCRISTAIS DE CURCUMINA.....	33
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	35
4.1.4. Difração de Raios X .....	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS .....	38
4.2.1. Espessura, Umidade e Propriedades de barreira ao vapor de água, O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> .....	38
4.2.2. Propriedades mecânicas.....	40
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	44
4.2.6 Cinética de migração dos cristais e microcristais de curcumina do HPMC para fluido simulante .....	46
5 CONCLUSÃO.....	49
6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS .....	50
REFERÊNCIAS .....	51

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente devido ao desejo de praticidade da população, a utilização e o volume de embalagens descartadas aumentou consideravelmente. O grande problema ocasionado por esses descartes é que a maioria das embalagens utilizadas são à base de polímeros, derivados do petróleo, não-biodegradáveis, e portanto, prejudiciais ao meio ambiente (RIGO, 2006).

Assim, pesquisadores têm investido no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, mais especificamente no desenvolvimento de revestimentos comestíveis que possam substituir os materiais não biodegradáveis, e ao mesmo tempo aumentar a vida útil dos produtos, uma vez que os alimentos são produtos perecíveis, e estão expostos a inúmeras condições físicas, químicas e microbiológicas que podem causar alterações na sua qualidade e inocuidade (IGARASHI, 2010).

De forma geral, para a formação de revestimentos comestíveis são necessários basicamente três componentes, um agente formador de filmes como, por exemplo, o polissacarídeo, um solvente e um plastificante. Esses três componentes formam um filme coeso, no qual também podem ser adicionados compostos bioativos, substâncias que causam alterações metabólicas e fisiológicas no organismo e que também podem auxiliar na conservação dos alimentos (KESTER e FENNEMA, 1986).

Um composto bioativo que vem sendo muito estudado é a curcumina, um composto derivado da *Curcuma longa* L, planta comum no sul tropical da Ásia e que possui propriedades antioxidantes e/ou antimicrobianas, o que a torna muito interessante para a indústria de alimentos. Porém, a curcumina é hidrofóbica, instável à luz e a temperaturas superiores à 180°C e pouco absorvida pelo organismo humano, o que a caracteriza como um composto ativo de baixa biodisponibilidade (CECILIO FILHO et al., 2000).

Uma alternativa para aumentar a biodisponibilidade da curcumina, é a redução do tamanho de seus cristais por precipitação por antissolvente, visando aumentar sua solubilidade em determinado solvente (KAKRAN, 2012).

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar revestimentos comestíveis à base de HPMC incorporados de curcumina e de microcristais de curcumina obtidos via precipitação por antissolvente para futura aplicação em alimentos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver revestimentos de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) incorporados de cristais de curcumina e microcristais de curcumina obtidos via precipitação por antissolvente para uma posterior aplicação desses revestimentos em alimentos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver revestimentos comestíveis à base de HPMC;
- Caracterizar os cristais de curcumina e microcristais de curcumina quanto às propriedades morfológicas, térmicas, composição química e cristalinidade;
- Caracterizar os revestimentos à base de HPMC quanto às propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, de permeabilidade a gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e ao vapor de água e composição química;
- Avaliar em fluido simulante a migração e/ou liberação dos cristais de curcumina e microcristais de curcumina incorporados nos revestimentos à base de HPMC;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CURCUMINA

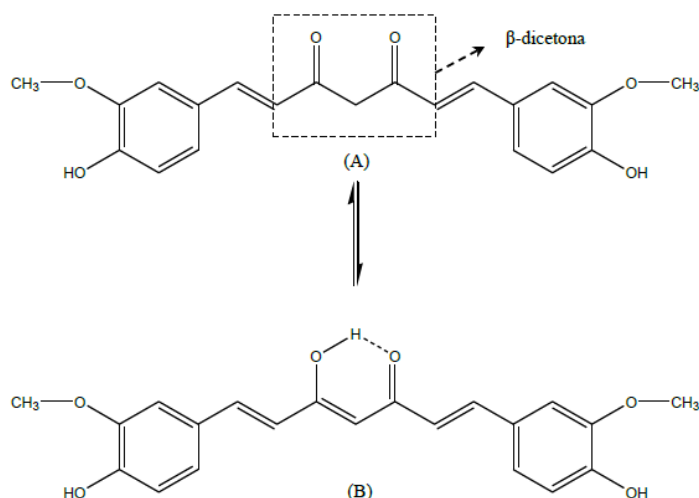
O açafrão-da-terra ou cúrcuma é uma espécie aromática obtida a partir dos rizomas moídos secos da *Cúrcuma longa* L pertencente à família Zingiberácea, planta nativa do sul tropical da Ásia e amplamente cultivada nas regiões tropicais e subtropicais do mundo, bastante utilizada no preparo de alimentos como corante, conservante, tempero, e principalmente como ingrediente de uma variedade de pós, como o curry (CECILIO FILHO et al., 2000).

A composição química encontrada no rizoma da cúrcuma é influenciada por vários fatores tais como: cultivo, tipo de plantio, solo, disponibilidade hídrica, época de colheita, clima entre outros. Dessa maneira, a cúrcuma apresenta uma composição química de 30 a 50% de amido, 6 a 10% de proteína, 6,5 a 8,5% de cinzas, 2 a 6% de fibras, 3 a 6% de óleo volátil e 2 a 8% de curcuminóides (GOVINDARAJAN e STAHL, 1980; BRAGA e al., 2003). A coloração amarela dos rizomas é principalmente atribuída pelos compostos fenólicos classificados como curcuminóides. Estes compostos polifenólicos são divididos em três principais substâncias, a curcumina (80%), a desmetoxicurcumina (18%) e a bisdesmetoxicurcumina (2%), que são diferenciadas apenas pela quantidade de grupos metoxila (OCH<sub>3</sub>) presentes na estrutura química (ANAND e al., 2008; GOEL e AGGARWAL, 2010).

A cúrcuma cuja estrutura química é mostrada na Figura 1 é um composto cristalino de formula molecular C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, peso molecular de 368,38 g.mol<sup>-1</sup> e apresenta dois tipos de isomerismo: tautomérico ceto-enólico e geométrico (*cis-trans*), sendo sua forma cetônica predominante em soluções aquosas ácidas e neutras. Nesta faixa de pH, a curcumina atua como doadora de hidrogênio. Em pH básico (pH ≥ 8) a forma enólica é predominante, atuando principalmente como um doador de elétrons, em um mecanismo de captura de antioxidantes fenólicos (WANG et al., 1997). A curcumina pode ser extraída dos rizomas de cúrcuma a partir da utilização de solventes como dióxido de carbono, acetona, etanol, acetato de etila, hexano, metanol e isopropanol e a sua purificação é feita por cristalização, o que diminui sua biodisponibilidade (TIRCA et al., 2017).



**Figura 1-** Estrutura química dos curcuminoides (A) forma cetônica (B) forma enólica



Fonte: (WANG e al., 1997).

A curcumina possui atividade antioxidante, podendo ser usada para minimizar ou prevenir a oxidação lipídica em produtos alimentícios, mantendo a qualidade e prolongando a vida útil dos produtos (İLHAMIGÜLÇİN, 2008). Além da atividade antioxidante, a curcumina possui também atividades anti-inflamatórias (GRASSO; AOYAMA e FURLAN, 2017), antitumorais (MENDONÇA, 2012) e anticancerígenas (SRIVASTAVA; BORDIA e VERMA, 1994), o que também desperta o interesse de pesquisas medicinais. Estudos científicos vêm sendo desenvolvidos com intuito de avaliar o potencial anticancerígeno da curcumina com futura aplicação em células de osteossarcoma, células responsáveis pelo desenvolvimento de tumores ósseos primários, que são mais frequentes em crianças e adolescentes (TIRCA e al., 2017).

A curcumina está listada como substância segura pela *Food and Drug Administration* (FDA) devido a sua baixa toxicidade mesmo quando ingerida em níveis relativamente altos (ZHENG et al. 2017). Outro aspecto interessante sobre a curcumina é que esse composto pode ser usado como substituto de corantes amarelos sintéticos, como o Amarelo Tartrazina e Amarelo Crepúsculo, sendo o primeiro muito conhecido por ter um potencial alergênico, especialmente em crianças, (BORRIN, 2015). Essa substituição é viável, uma vez que a curcumina é um pó de cor amarelada ou vermelho alaranjado (CARVALHO, 2014). Porém a aplicação da curcumina possui algumas limitações devido a sua hidrofobicidade, ser instável à temperatura superior a  $180^{\circ}\text{C}$  e à luz (DAI et al. 2017; ALMEIDA, 2017).

A fim de contornar esse impasse, várias técnicas vêm sendo utilizadas com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas dos cristais de curcumina, aumentando sua área superficial a fim de aumentar interações com solventes polares como a água, aumentando assim sua solubilidade e biodisponibilidade. Outras técnicas visam a encapsulação da curcumina e de princípios ativos em escalas micro e nano para protegê-los de possível degradação e ao mesmo tempo conseguir uma liberação controlada desses compostos em um tecido alvo ou produto, como embalagens de alimentos. Assim, é possível potencializar o efeito ativo e a biodisponibilidade dos bioativos devido a maior área superficial de micro e nanopartículas e devido a interações físicas e químicas com o material encapsulante ou solvente (KAKRAN et al., 2012).

## 2.2 PRECIPITAÇÃO POR ANTISOLVENTE

A técnica de precipitação por antissolvente é uma técnica que envolve a dissolução de um composto em um solvente, seguida da sua precipitação em um antissolvente. O antissolvente pode ser removido por um processo de secagem. Durante a adição do antissolvente, a solubilidade do composto no solvente é reduzida devido a alterações do equilíbrio de interações hidrofílicas e hidrofóbicas do sistema composto-solvente. Em outras palavras, o antissolvente diminui a afinidade das moléculas do composto pelas moléculas do solvente, aumentando a energia livre de Gibbs, até sua supersaturação (KAKRAN, 2012).

Um das grandes vantagens desse processo é que pode ser realizado à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, além de ser uma técnica simples e pouco dispendiosa (DALVI e THORAT, 2012).

## 2.3 EMBALAGENS ATIVAS

As embalagens ativas além de proteger o alimento de contaminação microbiológica, injúrias físicas, contaminações ou modificações químicas, também interagem com os alimentos aumentando a vida útil. Essa interação pode ocorrer pela absorção de compostos pela embalagem que causam a deterioração do alimento, pela liberação de compostos da embalagem para o alimento, os quais podem aumentar e monitorar a qualidade do produto,

melhorar suas características sensoriais, evitar a sua deterioração química, microbiológica e/ou garantir a sua segurança (SILVA, 2011; AZEREDO, FARIA e AZEREDO, 2000).

Porém um dos materiais mais utilizados como base das embalagens alimentícias são os polímeros, os quais são derivados do petróleo, sendo muitas vezes não-biodegradáveis. Assim, muitos pesquisadores vêm investindo na proposta de utilização de revestimentos desenvolvidos a partir de fontes renováveis, como polissacarídeos e proteínas, podendo ser incorporados de compostos ativos, como a curcumina, conferindo-lhes propriedades funcionais (BITENCOURT, 2013).

### **2.3.1 Classificação e composição dos revestimentos comestíveis**

Os revestimentos comestíveis são classificados em coberturas e filmes: As coberturas comestíveis são uma fina camada de material formado e aplicado diretamente sobre a superfície do produto, enquanto o filme é pré-formado e aplicado posteriormente sobre o produto (FAKHOURI e al., 2007). Os revestimentos possuem como principais funções: inibir a migração do dióxido de carbono, oxigênio, aromas, umidade, lipídeos entre outros solutos, liberar compostos ativos que possam retardar o desenvolvimento de microorganismos, melhorar a integridade mecânica e o manuseio dos alimentos (AZEREDO; FARIA e AZEREDO, 2000).

Porém a função desempenhada pelos revestimentos depende do produto alimentício no qual será aplicado, uma vez que cada alimento tem seu próprio mecanismo de degradação, que varia em função da sua composição química e condições em que foi processado. Portanto, os processos químicos que irão ocorrer no interior das embalagens dependerão das propriedades físico-químicas e microbiológicas do alimento e da forma como ele interage com o ambiente que o cerca (KESTER e FENNEMA, 1986).

A preparação dos revestimentos comestíveis envolve a adição de um agente formador de filmes (macromoléculas), um solvente e um plastificante (glicerol, sorbitol e etc.) (KESTER e FENNEMA, 1986), podendo ocasionalmente utilizar outros componentes como emulsificantes para melhorar suas características (BALDWIN, 1999).



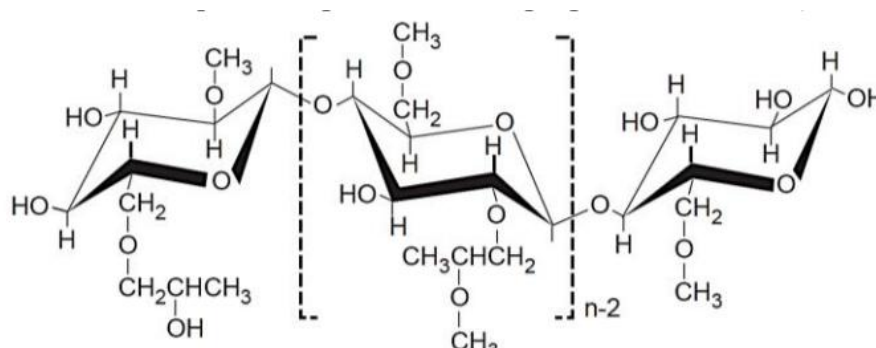
### 2.3.1.1 Macromoléculas

As macromoléculas são responsáveis por formar a matriz coesa e contínua do revestimento e podem ser classificadas em três categorias: polissacarídeos, lipídios e proteínas (KESTER e FENNEMA, 1986).

Entre os polissacarídeos usados como base de revestimentos alimentícios destacam-se o amido, a pectina, o alginato, a carragena, a dextrina, a quitina e seu derivado quitosana e derivados hidrossolúveis de celulose (metilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxipropilcelulose). Entre as proteínas destacam-se o glúten do trigo, a zeína do milho, a proteína da soja, o colágeno, a gelatina, a albumina, as proteínas do soro do leite, a caseína e os caseinatos e as proteínas miofibrilares de peixes ou de carnes. E por último, entre os lipídeos destacam-se os derivados de ceras (ROTTA, 2008).

Especificamente o hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) (Figura 2) é bastante empregado na formulação de revestimentos alimentícios como matriz polimérica. Um polímero semissintético, constituído por uma cadeia principal semelhante à da celulose, mas com substituintes metoxila e hidroxipropila nas unidades de glicose, alterando sua solubilidade e propriedades. Causa alterações insignificantes de sabor e aroma nos alimentos, sendo um polímero aprovado como aditivo alimentar E464 pelo Conselho relativo aos aditivos alimentares da Comissão Europeia (Regulamento n° 1130/2011) da Comissão Europeia (WRONA et al., 2017).

**Figura 2-** Estrutura química da hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).



Fonte: (ROTTA, 2008).

HPMC também é utilizado como estabilizador de emulsões alimentares, sendo adsorvida na superfície das partículas, que aumenta a viscosidade do meio contínuo e evita a separação de fases (SHIMADA; FONSECA e PETRI, 2017).

Do ponto de vista da engenharia dos biomateriais, HPMC é um polímero que apresenta boas propriedades mecânicas como elasticidade e resistência à fratura, é estável à luz e às altas temperaturas, apresenta boa barreira aos gases  $O_2$  e  $CO_2$  é não tóxica, biodegradável, não iônica e capaz de incorporar elevadas quantidades de substâncias ativas, além de ser um produto barato, podendo também ser usado como agente de brilho em formulações (LOPES e al, 2005).

Apesar de todas as vantagens, HPMC apresenta baixa barreira ao vapor de água devido a sua hidrofilicidade (KESTER e FENNEMA, 1986). Visando diminuir a permeabilidade ao vapor de água, aditivos hidrofóbicos como ácido oleico podem ser utilizados na formulação dos revestimentos à base de HPMC (ROTTA, 2008).

### *2.3.1.2 Plastificantes*

Outro componente importante para a formação de biopolímeros são os agentes plastificantes, substâncias caracterizadas por possuírem baixa volatilidade, alto ponto de ebulição e alta miscibilidade. Quando adicionados à formulação dos revestimentos, agem reduzindo as forças intermoleculares entre cadeias poliméricas, alterando as propriedades físicas e/ou mecânicas como a resistência à tração e transição vítrea (ROCHA, 2009; SOUZA, 2001). A adição de plastificante permite a obtenção de revestimentos mais resistentes à fratura, com maior flexibilidade e homogeneidade. Porém, sua adição pode aumentar a permeabilidade dos revestimentos ao vapor de água e ao oxigênio (RIGO, 2006; ROCHA, 2009).

Alguns exemplos de agentes plastificantes comumente utilizados em alimentos são os polióis, como glicerol, sorbitol, propileno glicol, polietileno glicol dentre outros. Estes plastificantes devem ser miscíveis nas macromoléculas em solvente para evitar separação durante a secagem dos revestimentos (SOUZA, 2001).

### *2.3.1.3 Emulsificantes*

Os emulsificantes são agentes tensoativos de natureza anfifílica, que interagem na interface água-lipídeo e reduzem a tensão superficial entre as fases dispersa e contínua para melhorar a estabilidade da emulsão, impedindo a agregação de partículas. Também são usados para assegurar uma boa molhabilidade da superfície, espalhamento e aderência dos revestimentos à superfície do produto (BALDWIN, 1990).

Um tensoativo muito utilizado na elaboração de revestimentos é o monooleato de sorbitan etoxilado 80, também conhecido como polissorbato 80 ou tween 80. Ele atua como agente emulsificante, melhorando as propriedades físicas dos revestimentos. É um tensoativo não-iônico muito utilizado como agente dispersante (CARVALHO, 2014).

### *2.3.1.4 Incorporação do composto ativo nos revestimentos alimentícios*

As formas mais comuns de incorporação do composto ativo no alimento são pela adição direta sobre o alimento, podendo ser por imersão, pela pulverização, ou pela adição dos compostos ativos diretamente nos revestimentos que serão utilizados para revestir o alimento. Quando adicionado diretamente sobre o alimento, a substância ativa pode inativar compostos nutricionais presentes no produto ou perder sua atividade devido a interações com os compostos presentes nos alimentos. No entanto, quando o composto ativo está presente na embalagem que está em contato com o alimento, geralmente possibilita um aumento na proteção da superfície do mesmo, fornecendo maior segurança ao consumidor (BITENCOURT, 2013).

## **2.3.2 Preparação dos revestimentos comestíveis**

A preparação dos revestimentos comestíveis baseia-se na dispersão ou solubilização da macromolécula em um solvente, seguido da adição de aditivos como os plastificantes e agentes de ligação, para obter uma solução filmogênica, a qual passará por um processo de secagem para a formação dos revestimentos. Durante a secagem ocorre a evaporação do solvente, fazendo com que aumente a concentração do biopolímero na solução, levando a

formação de uma rede tridimensional, que então poderá ser aplicada diretamente sobre o alimento (ROTTA, 2008; RIGO, 2006).

No caso dos revestimentos, duas forças são responsáveis pela formação da cobertura sobre a superfície do alimento: as forças de adesão das macromoléculas à superfície do alimento, que irá determinar o ponto de separação da cobertura do alimento, e as forças de coesão, relacionadas à capacidade de formação de superfícies contínuas cujas cadeias poliméricas interagem fortemente entre si (ROTTA, 2008).

Durante a formação dos revestimentos, as condições externas podem influenciar na característica de coesão dos materiais. Se durante a secagem for aplicada temperaturas elevadas, pode ocorrer evaporação excessiva do solvente, podendo prematuramente imobilizar moléculas de polímeros de forma irregular, formando revestimentos rugosos, com cavidades ou espessuras não uniformes podendo aumentar a permeabilidade dos revestimentos (MAIA e al., 2000).

### **2.3.3 Propriedades dos revestimentos comestíveis**

Os revestimentos comestíveis atuam como uma interface entre o alimento e o ambiente externo, sendo um meio para o controle de transferência de gases, vapor de água e de substâncias voláteis, bem como da movimentação de microrganismos. Portanto, as propriedades de permeabilidade, de barreira, mecânicas e térmicas desses materiais exercerão grande influência na vida útil dos alimentos (DA SILVA, 2009).

Quanto à presença de gases no meio interno, ou seja, entre o alimento e o revestimento, o  $O_2$  é o principal componente que pode causar oxidação e iniciar várias alterações indesejáveis nos alimentos, tais como alterações no odor, cor, sabor e deterioração de nutrientes, o que faz a sua quantificação muito importante. A quantificação de  $CO_2$  também é muito importante em aplicações específicas de embalagens com atmosfera modificada, onde em determinadas concentrações pode desacelerar a taxa de respiração em alimentos como as frutas e hortaliças (TOSATI, 2015). Fatores como composição, estrutura química do revestimento, pressão ao qual o alimento é submetido e temperatura do produto, são fatores que interferem diretamente no desempenho da permeação dos compostos gasosos pelos revestimentos (DA SILVA, 2009).

A permeabilidade ao vapor de água é outro aspecto importante de se avaliar em revestimentos comestíveis, pois vários produtos são suscetíveis à deterioração devido ao ganho de umidade. Em alimentos como carnes frescas, queijos, produtos congelados, frutas e hortaliças, por exemplo, a perda de umidade deve ser evitada, pois provoca perda de peso e ressecamento, levando a alterações de cor, sabor, textura e perdas nutricionais do produto (MORAES, 2013).

As propriedades mecânicas do revestimento dependem de sua estrutura química, de sua espessura e do seu processo de fabricação, sendo esses alguns parâmetros utilizados para verificar a qualidade dos revestimentos, evitando contato do alimento com o meio externo e possíveis danos físicos inerentes às etapas de transporte, armazenamento e distribuição (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

### 2.3.4 Permeabilidade a gases dos revestimentos comestíveis

O modelo para determinar o mecanismo de permeação dos revestimentos a gases é baseado nas equações descritas por Baker (2004). O cálculo da permeabilidade demonstra que o transporte de moléculas gasosas ocorre por difusão devido à existência de um gradiente de potencial químico, no qual moléculas gasosas são transferidas do lado de maior potencial para o lado de menor potencial químico. Esse gradiente resulta da diferença de pressão dos componentes gasosos nos lados interno e externo do revestimento, ou seja, ambiente interno e externo ao revestimento dado pela equação 1:

$$P_{2(n+1)} = P_1 - (p_1 - p_{2i}) \exp\left(-\frac{ARtP_i}{Vl}\right) \quad (1)$$

Em que A é a área de permeação do revestimento ( $m^2$ ), V o volume do compartimento ( $m^3$ ), t é o tempo de permeação (s), R é a constante dos gases ( $m^3.Pa/K.mol$ ), l a espessura do revestimento ( $\mu m$ ),  $P_i$  é a permeabilidade dada em  $mol.\mu m/m^2.Pa.s$ ,  $P_1$  é a pressão do lado do compartimento onde o fluxo é constante (Pa),  $P_{2i}$  é a pressão inicial do compartimento de baixa pressão (Pa) e  $P_{2(n+1)}$  é a pressão no tempo.

### 2.3.5 Migração de compostos ativos do revestimento

A migração é o processo de transferência de massa pelo qual substâncias de baixa massa molecular inicialmente presentes nas embalagens são liberadas para o ambiente ou para produto em contato com a embalagem/revestimentos. A migração é um ponto crítico, pois essas transferências de moléculas podem levar à instabilidade físico-química e microbiológica do alimento, o qual pode modificar a textura, cor, sabor e odor (KARBOWIAK et al., 2009).

A determinação da difusividade de compostos através de revestimentos comestíveis, são divididos em duas categorias: indireto e direto. No método indireto, revestimentos que contêm inicialmente compostos difusores são colocados em contato com a fase receptora, geralmente uma fase líquida ou gel. A determinação da concentração desse composto é determinada no receptor por métodos analíticos como gravimétrica, volumetria e instrumentais (espectrofotometria, cromatografia, condutivimétrie, microscopia, etc.) em função do tempo. O método direto é realizado monitorando o movimento das partículas na matriz em tempo real, sem uso de uma fase receptora. As medidas são efetuadas em escala microscópica por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ou recuperação da fluorescência após fotodegradação (FRAP) (TOSATI, 2017).

Em materiais poliméricos, a migração de um composto ativo pode ser controlada pelo mecanismo de difusão, no qual a matéria é transportada de uma parte mais concentrada do sistema para uma parte de menor concentração, como um resultado dos movimentos moleculares aleatórios. A lei de Fick de difusão para substâncias isotrópicas é baseada na hipótese de que a taxa de transferência do composto ativo por unidade de área de seção é proporcional ao gradiente de concentração medido normal à seção. Equação 2 (CRANK, 1975):

$$J = -D \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \quad (2)$$

em que, J é o fluxo mássico difusivo [g/(m<sup>2</sup>.s)], ρ é a concentração mássica do composto ativo [g/m<sup>3</sup>], e D é o coeficiente efetivo de difusão do composto ativo através do filme [m<sup>2</sup>/s].

Combinado a equação da primeira lei de Fick Equação 1 e a equação da continuidade para o composto ativo sem reação química, considerando o revestimento uma placa plana e D constante (CRANK, 1975), juntamente com as seguintes hipóteses: 1) A difusão de água e o

relaxamento da matriz macromolecular são mais rápidos que a difusão do composto ativo através da rede intumescida; 2) O aumento do revestimento devido a sua dilatação é desprezível; 3) O composto ativo está uniformemente distribuído e sua concentração está abaixo da concentração de saturação do sistema (volume infinito), chegamos na Equação 3 (MASTROMATTEO et al., 2009):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{(2n+1)^2} \right) \exp\left( \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right) \quad (3)$$

em que  $M_t$  é a massa do composto migrado do revestimento num tempo  $t$  [g],  $M_\infty$  é a massa do composto antimicrobiano no tempo  $t$  no infinito [g],  $l$  a espessura do revestimento (m) e  $D$  é a difusividade do componente migrante no revestimento.

### 2.3.6 Aplicações de revestimentos

No Quadro 1 estão listados alguns estudos literários sobre revestimentos comestíveis incorporados com compostos ativos.

**Quadro 1-** Revestimentos biodegradáveis incorporados com compostos bioativos.

<b>Material do revestimento</b>	<b>Composto ativo</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Referências</b>
HPMC	Extrato de Kiam Wood ( <i>Cotyleobium lanceotatum</i> )	Antimicrobiana	Chana-Tawom, Chanthachum e Wittaya (2011)
Carragena	Óleo essencial de seriguela ( <i>Satureja hortensis</i> )	Antioxidante e antimicrobiana	Shojaee-Aliabadi et AL. (2013)
Amido de mandioca	Extrato de Própolis	Antimicrobiana	Araujo (2014)
Torte e farinha de cúrcuma	<i>Curcuma longa L</i>	Antioxidante	Paula (2016)
Pectina	Hidroxitirosol (HT) e 3,4-Dihidroxifenilglicol (DHPG) extraídos de frutos de azeitona	Antioxidante e antimicrobianos	Oria et al. (2017)
Poli(butileno adipato-co-tereftalato - (PBAT)	Óleo essencial de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e orégano ( <i>Origanum vulgare</i> )	Antioxidante e antimicrobianas	Guimaraes et al. (2017)
Gelatina; Amido de mandioca e gelatina	Resíduo de cúrcumina	Antimicrobiana	Tosati (2017)
Quitosana	Óleos essenciais (gengibre, alecrim, sálvia, árvore de chá e soro de tomilho) e Extratos hidro-alcoólicos (gengibre, alecrim, sálvia, chá preto, chá verde e folhas de kenaf HAE)	Antioxidante	Souza et al. (2017)

Fonte: Próprio autor.

A aplicação de revestimentos comestíveis incorporados de compostos ativos, com objetivo de melhorar as características dos alimentos, é um ramo crescente na indústria de



alimentos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar revestimentos comestíveis à base de HPMC incorporados de curcumina e de microcristais de curcumina, para futura aplicação em alimentos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para obtenção das micropartículas de curcumina, foram utilizados: curcumina (NEON, 96,5% pureza), álcool etílico absoluto (NEON, 99,8% de pureza) e água destilada. Para a produção das coberturas comestíveis foram utilizados: HPMC (Methocel E19), glicerol (Neon, SP, Brasil), Tween 80 (Labsynth, SP, Brasil), e o ácido oléico (Labsynth, SP, Brasil) e água destilada.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS MICROCRISTAIS DE CURCUMINA

Os microcristais de curcumina foram obtidos utilizando o método de precipitação pela adição de um antissolvente e liofilização, foi baseado na dissertação de Silva (2018). Inicialmente, foram pesados 50 mg de curcumina e essas dissolvidas em 25 mL de etanol absoluto (99,8%). A solução foi adicionada de forma gradativa em 75 mL de água destilada sob agitação de 22.000 rpm em Ultraturrax (Ika, modelo T25), durante 15 minutos. A separação das micropartículas foi realizada por evaporação do etanol à 40 °C durante 48 h em um banho termostático TE-184, Tecnal. Os microcristais obtidos foram liofilizados à -60 °C por 48h e armazenados em geladeira à 10 °C para posterior preparação dos revestimentos comestíveis.

#### 3.3 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE HPMC INCORPORADOS DE CURCUMINA

A Tabela 1 apresenta as formulações dos revestimentos comestíveis à base de HPMC, ácido oleico, glicerol e Tween 80 com diferentes tipos de cristais de curcumina incorporados:

cristais de curcumina não-tratados e microcristais de curcumina. A formulação foi baseado na dissertação de Silva (2018).

**Tabela 1-** Formulações dos revestimentos controle à base de HPMC e incorporados de curcumina não tratada (HPMC-C) e de microcristais de curcumina obtidos via precipitação por antissolvente (HPMC-MC).

Reagentes* (g)*	Formulações*		
	HPMC <sup>1</sup>	HPMC-C <sup>2</sup>	HPMC-MC <sup>3</sup>
HPMC	4	4	4
Ácido oleico	1	1	1
Glicerol	1	1	1
Tween 80	0,5	0,5	0,5
Água	93,5	63,5	63,5
Curcumina não-tratada	-	0,03	-
Microcristais de curcumina	-	-	0,03

\*Todas as concentrações de sólidos foram calculadas com base em 100g de dispersão;

<sup>1</sup>HPMC- Revestimento controle;

<sup>2</sup>HPMC-C- Revestimento com curcumina não-tratada;

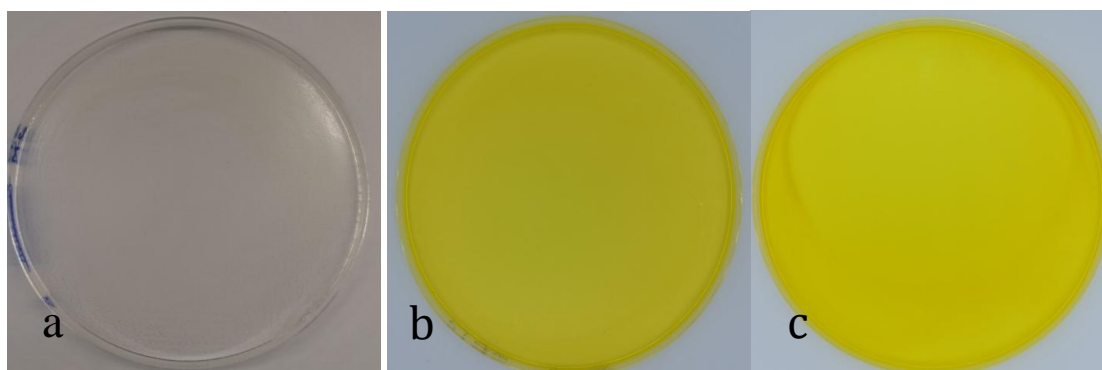
<sup>3</sup>HPMC-MC- revestimento com microcristais de curcumina;

Para os três revestimentos 4 g de HPMC foram inicialmente dissolvidos em 1/3 da água total sob agitação magnética e aquecimento a 90 °C por 10 min. Em seguida com a adição dos outros 2/3 da água foi realizado a hidratação do HPMC sob agitação por 40 min à temperatura ambiente. Depois a dispersão foi aquecida novamente sob agitação magnética até 75° C e então adicionados o ácido oleico (1 % m/m), o glicerol (1% m/m) e Tween 80 (0,5% m/m) com relação à massa de dispersão final. Uma vez solubilizados, a dispersão foi resfriada a 35° C, dando origem ao revestimento controle. Para os revestimentos de HPMC incorporados de cristais de curcumina (HPMC-C), adicionou-se ainda uma solução etanólica contendo 0,03 g de curcumina em 30 mL de etanol, e para a amostra de microcristais de curcumina (HPMC-MC) adicionou-se uma solução aquosa de microcristais de curcumina contendo 0,03 g de microcristais de curcumina em 30 mL de água destilada. As dispersões resultantes foram agitadas com um agitador Ultra- Turrax (T25, IKA) a 18000 rpm por 3 min. A remoção das bolhas das dispersões foi realizada sob pulsos de vácuo, em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal). Em seguida, foram pesadas em uma balança analítica (AY 220, Shimadzu) 20 g das dispersões em placas de Petri de 15 cm de diâmetro. Estas soluções foram secadas

em estufa a 25°C por 24 h. Uma vez secos, os revestimentos permaneceram por 48 h em dessecadores 58%, controlada por solução saturada de NaBr, para então serem caracterizados.

Na Figura 3 são mostradas as imagens dos revestimentos de HPMC sem curcumina (controle), com cristais de curcumina (HPMC-C) e microcristais de curcumina (HPMC-MC).

**Figura 3-** Imagens dos revestimentos comestíveis à base de HPMC puro (controle) (a), incorporado de cristais (HPMC-C) (b) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC) (c).



(a) Revestimento controle (HPMC puro); (b) Revestimento à base de HPMC incorporado de curcumina não-tratada (HPMC-C) e (c) Revestimento à base de HPMC incorporado de microcristais de curcumina (HPMC-MC).

Fonte: Próprio autor.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.4.1 Morfologia

A caracterização morfológica dos cristais de curcumina (C) e dos microcristais de curcumina (MC) e dos revestimentos de HPMC puros (HPMC) e incorporados de cristais de curcumina (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC), foi realizada no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos - CERMAT - UFSC, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Modelo - HITACHI -TM3030) sob feixe de elétrons com tensão de aceleração 15 kV. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro para contraste.

### 3.4.2 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas das soluções etanólica de curcumina (HPMC-C), solução aquosa de microcristais de curcumina (HPMC-MC) e dispersões filmogênicas dos revestimentos de HPMC puro (HPMC) e incorporados de cristais de curcumina (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC), foram avaliadas pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (PerkinElmer, Jade DSC, USA), sendo o calorímetro previamente calibrado. Para o preparo das amostras foram utilizados porta amostras de alumínio hermético contendo aproximadamente 6 mg de amostra seca. A análise foi conduzida sob um fluxo de nitrogênio 45 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma faixa de temperatura de 20 °C a 300 °C para a curcumina e de 0°C a 300°C para revestimentos. Foram realizadas duas corridas para os revestimentos, os quais foram mantidos em pentóxido para retirada de umidade.

### 3.4.3 Composição química

As ligações químicas dos cristais de curcumina (C), e microcristais de curcumina (MC) e dos revestimentos à base de HPMC puro, incorporado de cristais de curcumina (HPMC-C) e microcristais de curcumina (HPMC-MC), foi realizada por espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Bruker modelo TENSOR 27) na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  à 25 °C, na Central de Análises localizado no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC. Para a análise, as amostras dos revestimentos e de cristais e microcristais de curcumina foram acondicionados em um dessecador com 54 % de umidade relativa por 48 h e embutidos em pastilhas de KBr.

### 3.4.4 Espessura e Umidade

A determinação da espessura, da umidade dos revestimentos foi realizada no Laboratório de Propriedades Física de Alimentos (PROFI) da UFSC.

A espessura foi determinada utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-25P, Japão) com precisão de 0,001 mm, no qual foram realizadas 8 medidas de forma aleatória em cada amostra e determinada a média aritmética.

A umidade dos revestimentos foi determinada de acordo com o método gravimétrico da AOAC (2002) pesando-se 5 g da amostra em cadinhos de porcelana, que foram colocados em estufa com circulação de ar (TECNAL, TE-394/2, Brasil) a 105 °C e pesados periodicamente até não haver mais variação da massa. A massa de amostra perdida foi calculada (Equação 5) e os resultados expressos em porcentagem. Essa análise foi realizada em triplicata.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} * 100 \quad (4)$$

em que  $m_0$  é a massa inicial e  $m_f$  é a massa final do revestimento.

### 3.4.5 Propriedades de barreira ao vapor de água, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente pelo método padrão da American Society for Testing and Materials E96-00. Os discos de revestimentos com 0,0033 m<sup>2</sup> foram aplicados em cápsulas contendo CaCl<sub>2</sub> seco (cloreto de cálcio – UR = 2%) vedadas por o-ring e fechadas por parafusos. Todo o conjunto foi colocado em uma estufa com temperatura de 25 °C, em uma câmara com umidade relativa de 75%, obtida através de uma solução saturada de NaCl (cloreto de sódio), mantidos por 12 horas. A permeabilidade do filme foi calculada através da regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (h) durante o período de permeação em estado estacionário, para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a taxa de permeação. A permeabilidade ao vapor de água do filme foi calculada através da equação 6:

$$K^w = \frac{WL}{AP_s (a_{w1} - a_{w2})} \quad (5)$$

em que: W corresponde a taxa de ganho de massa de água (g) pela célula de difusão (g/h), L é a espessura (m), A é a área (m<sup>2</sup>),  $P_s$  é a pressão de saturação do vapor de água (Pa) e  $a_{w1}$ ,  $a_{w2}$ , são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente.

Para determinação da permeabilidade dos gases ( $O_2$  e  $CO_2$ ) foi utilizado o método do gradiente de pressão seguindo a metodologia validada pela (ASTM D1434 (2009)), que estima a permeabilidade de gases por um meio em estado estacionário.

O esquema do dispositivo utilizado para análise de permeabilidade encontra-se na Figura 4. O revestimento foi colocado entre duas câmaras, selado entre dois anéis de borracha para evitar o vazamento para o meio externo, na qual uma das câmaras foi aplicado uma pressão constante de  $CO_2$  e  $O_2$  de 1,2 atm, e na outra câmara foi retirado o gás ( $CO_2$  e  $O_2$ ) com uma bomba a vácuo (Prismatec, modelo 121). A permeação dos gases no lado de baixa pressão foi indicada com o aumento da pressão através de um transdutor, que forneceu um resultado dos gases puros através dos revestimentos.

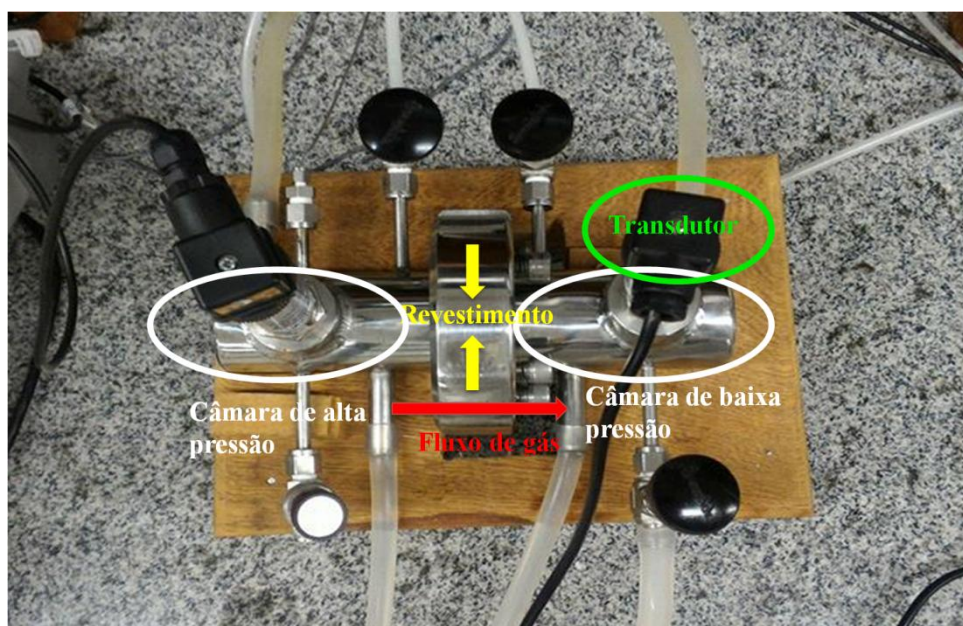
As duas câmaras tinham as mesmas dimensões, com um volume total em cada compartimento de  $6,57 \text{ cm}^3$ , e uma área de transferência de massa de  $6,88 \text{ cm}^2$ .

Realizando um balanço de massa de gás no lado de baixa pressão, sendo a pressão do gás ( $CO_2$  ou  $O_2$ ) medida por um transdutor de pressão, chegou-se na Equação (1), já mencionada na revisão bibliográfica deste trabalho.

$$P_{2(n+1)} = P_1 - (p_1 - p_{2i}) \exp\left(-\frac{ARtP_e}{Vl}\right) \quad (1)$$

em que a unidade da permeabilidade de gases em polímeros é o Barrer ou  $\text{mol} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ . O ajuste da permeabilidade foi realizado por uma rotina desenvolvida no Software Matlab (R2012a).

**Figura 4-** Aparato experimental montado para medir a permeabilidade de gás nos revestimentos.



Fonte: Próprio autor

### 3.4.6 Propriedades mecânicas

Os revestimentos à base de HPMC puro, incorporados de cristais de curcumina (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC) foram submetidos a testes de tração realizados no Laboratório de Propriedade Físicas dos Alimentos da UFSC utilizando um texturômetro (TA. XT2i (Stable Micro System)). A tensão de ruptura, a porcentagem de alongamento e o módulo de Young foram determinados conforme o método D882-96 da ASTM D882-12, 2002. Foram realizadas 8 repetições para cada amostra de revestimento com dimensões de 9 cm de comprimento e 2,5 cm de largura, com distância inicial das garras de 70 mm e velocidade de tração de 1 m/s. As espessuras dos revestimentos foram previamente mensuradas conforme descrito no item 3.4.4..

### 3.4.7 Difração de Raios X

Para determinar a cristalinidade das amostras secas de cristais e microcristais de curcumina, foi utilizado o difratômetro de raio-X, modelo Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer ), localizado no Departamento de Física da UFSC, no laboratório de Difração de Raios X (LDRX). O difratômetro foi operado com feixe de radiação monocromática

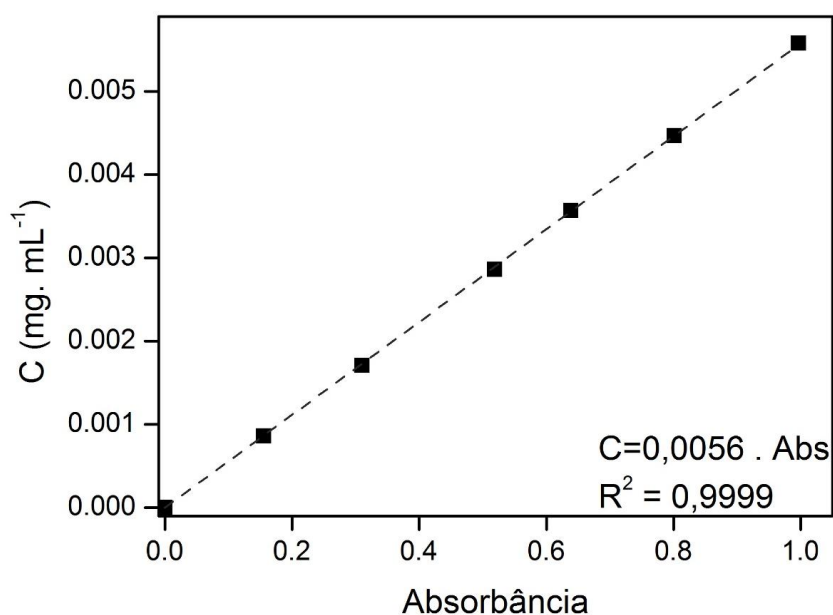
$\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), intervalos angulares de  $3^\circ$  a  $60^\circ$ , passo angular de  $0,033^\circ$  e tempo de contagem de 2 segundos.

### 3.4.8 Migração da curcumina em fluido simulante

Os coeficientes de difusão dos cristais e microcristais de curcumina dos revestimentos para o fluido simulante foram determinados usando uma solução aquosa de etanol como simulador de alimento na concentração de 98,8%. Amostras de revestimentos com massa de aproximadamente  $0,088 \pm 0,01 \text{ g}$  foram imersas em 100 mL de meio simulante a 200 rpm, de acordo com **ASTM D4754-98 (2006)**, que estabelece a taxa entre 155,0 e 0,31 mL/cm<sup>2</sup>. Alíquotas da solução de etanol 98,8% foram coletadas a cada 1 min e devolvidas para o sistema após cada leitura, até que os valores de concentração não apresentasse mais variação.

Cada ensaio foi realizado em duplicata e a determinação da concentração de curcumina migrada para o fluido simulante foi avaliada por espectrofotômetro UV-vis (Spectra max 340, California, USA) ajustado para um comprimento de onda de  $\lambda = 425 \text{ nm}$ . A concentração de curcumina migrada foi determinada baseada em uma curva padrão de curcumina em etanol previamente construída na faixa de 0 a 0,006 mg/mL. As hipóteses e equação usada (Equação 4), foram apresentadas na seção 2.3.5.

**Figura 5-** Curva de calibração padrão de curcumina.





### 3.4.9 Análise estatística

Foi utilizado o *Software* Statistica 7.0 (Stafsoft Inc., EUA) para avaliar os resultados por análise de variância (ANOVA). As médias foram comparadas entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

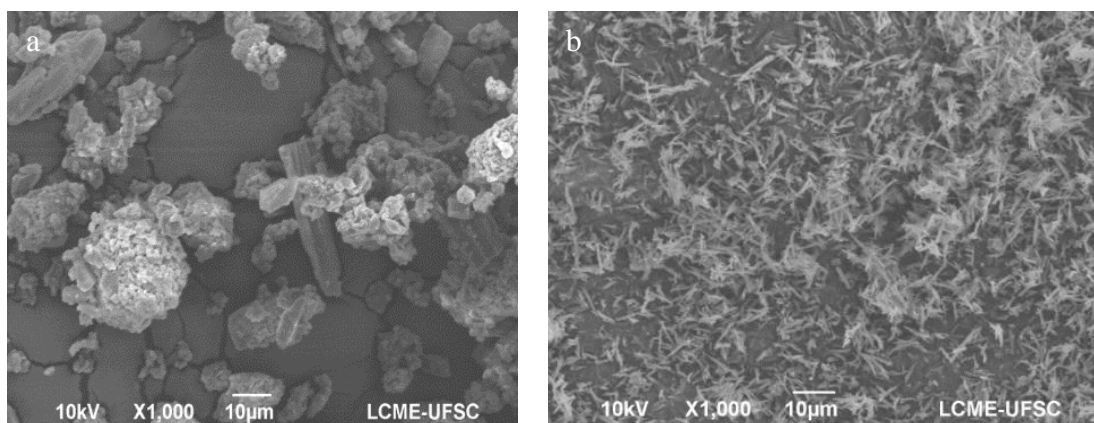
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS E MICROCRISTAIS DE CURCUMINA

#### 4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Observando as micrografias de MEV (Figura 5), que demonstram a distribuição e tamanho das partículas de cristais de curcumina (a) e microcristais de curcumina (b), percebe-se que houve alteração no tamanho das partículas microcristalizadas com antissolvente em relação às amostra de curcumina não-tratada. Na micrografia dos cristais de curcumina pode ser observados aglomerados curcumina não homogêneos. Já na micrografia referente aos microcristais de curcumina, observa-se uma diminuição do tamanho de partículas e mudança da geometria das mesmas, as quais se apresentam no formato de agulhas dendríticas. Isso indica que o processo de precipitação antissolvente foi efetivo na diminuição do tamanho dos cristais de curcumina.

**Figura 6-** Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de cristais e microcristais de curcumina.

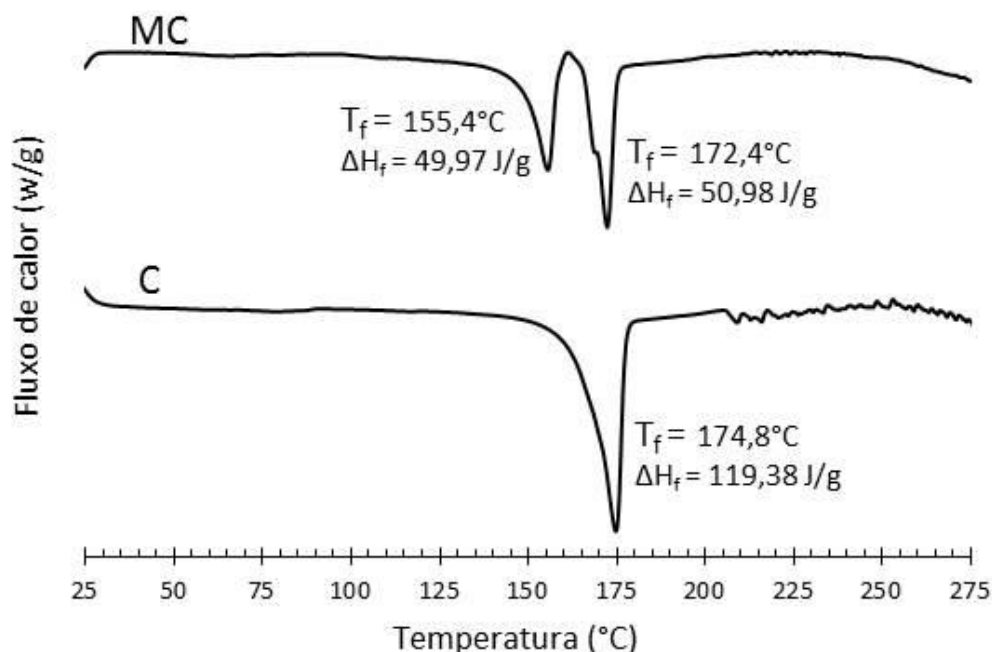


(a) – Cristais de curcumina (ampliação de 1 kx) e (b) - Microcristais de curcumina (ampliação de 1 kx)

#### 4.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 7 são apresentados termogramas das amostras de cristais (curva C) e microcristais de curcumina (curva MC). No termograma dos cristais é observado um evento endotérmico de primeira ordem em 174,8 °C referente à temperatura de fusão do material (MOHAN et al., 2012). Já no termograma dos microcristais foram observados dois eventos endotérmicos de primeira ordem em 155,4 °C e 172,4 °C, referentes a temperaturas de fusão dos microcristais. Comparando os termogramas dos cristais e microcristais de curcumina, nota-se que não houve diminuição significativa da temperatura de fusão da curcumina após o processo de precipitação por antissolvente. Porém, observa-se que houve uma diminuição entálpica para a fusão do material, indicando que a precipitação por antissolvente facilitou a fusão dos cristais, devido ao aumento da área superficial dos mesmos, ou seja, menos energia térmica foi requerida para a fusão dos microcristais comparados aos cristais de curcumina, o que pode indicar uma amorfização parcial dos cristais de curcumina. Essa amorfização parcial é característica de um dos polimorfos da curcumina, o qual pode ser obtido por processo de nucleação utilizando etanol como solvente, que será comentado nos resultados de difração de raios X. As temperaturas de fusão obtidas para esses dois polimorfos conformacionais da curcumina estão condizentes com valores obtidos por Sanphui et al. (2011) e Lui et al. (2014).

**Figura 7-** Termogramas de cristais (C) e microcristais de curcumina (MC).



#### 4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 8 são mostrados os espectros de infravermelho obtidos por FTIR para os cristais (C) e microcristais de curcumina (MC). Os picos no comprimento de onda 3948 e a banda larga centrada em  $3274 \text{ cm}^{-1}$  no espectro dos cristais da curcumina e os picos 3346,  $3345 \text{ cm}^{-1}$  se referem a vibrações de estiramento OH do grupo fenol e ligações de hidrogênio intramolecular (MOHAN et al, 2012). É observado que no espectro dos microcristais de curcumina (MC) uma banda em  $3241 \text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações OH de ligações intermoleculares, o que sugere interações entre moléculas de curcumina e de solvente etanol durante o processo de precipitação por antissolvente, mesmo após a secagem dos microcristais.

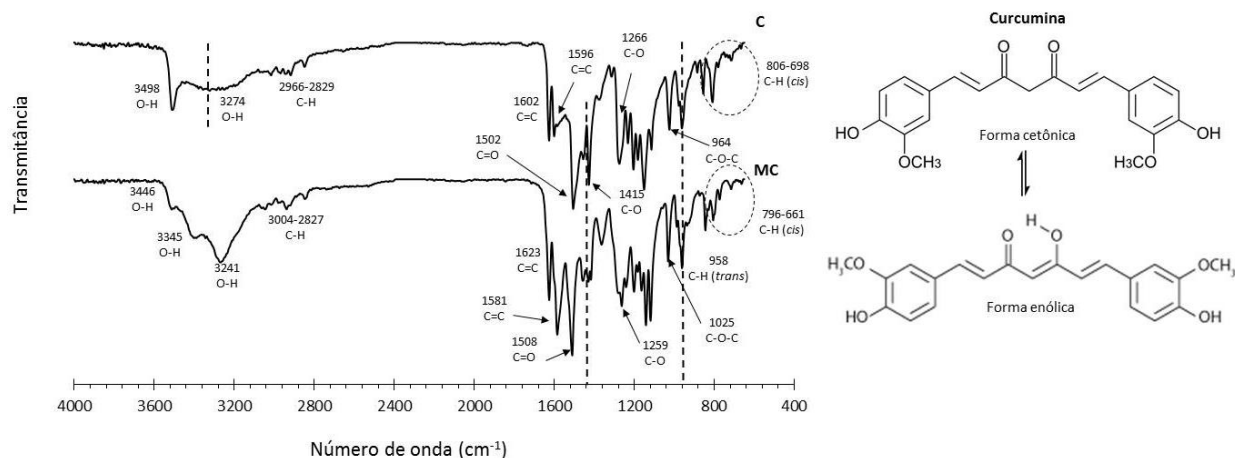
As bandas  $2966\text{-}2829 \text{ cm}^{-1}$  e  $3004\text{-}2827 \text{ cm}^{-1}$  dos espectros de C e de MC, respectivamente, referem-se a vibrações assimétricas de alongamento C-H de carbonos primários e secundários do grupo  $\text{CH}_3$  alifáticos e a vibrações C-H de alongamento C-H do grupo O- $\text{CH}_3$ . Os picos  $1602$  e  $1596 \text{ cm}^{-1}$  no espectro dos cristais refere-se a vibrações de alongamento C=C do anel aromático (BICH e AL 2009). Essas vibrações são deslocadas para  $1623$  e  $1581 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, no espectro dos microcristais de curcumina. Vibrações

C=O referentes ao grupo cetônico apresentam-se no espectro em 1502 e 1508  $\text{cm}^{-1}$  para cristais e microcristais de curcumina, respectivamente. As vibrações C-O do grupo enol (COH) podem ser visualizadas nos espectros em 1415  $\text{cm}^{-1}$  e em 1266 e 1259  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de cristais e microcristais de curcumina, respectivamente. O pico 1415  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser referente a vibrações dos grupos CCC e CCH do plano de flexão de anéis aromáticos, como também pode referir-se a vibrações C-H no plano de flexão do grupo  $\text{CH}_2$ , ou seja, em 1415  $\text{cm}^{-1}$  vibrações referentes ao grupo enol, ligações do anel aromático e carbono secundários podem estar sobrepostas entre si. O mesmo ocorre as vibrações C-O em 1266 e 1259  $\text{cm}^{-1}$ , as quais podem estar sobrepondo vibrações C-H de carbono terciários e vibrações da cadeia carbônica alifática (CCC). Nas regiões de 1170-1110  $\text{cm}^{-1}$  e de 1140-1115  $\text{cm}^{-1}$ , não identificada nos espectros de cristais e de microcristais de curcumina, respectivamente, observa-se vários picos que são referentes a vibrações dos grupos CCH das cadeias carbônicas alifáticas e dos anéis aromáticos (KOLEV e VELCHEVA, 2005).

Em 964  $\text{cm}^{-1}$  no espectro dos cristais é observado um pico referente as vibrações de alongamento C-O-C para fora do plano de flexão do  $\text{CH}_3$  e vibrações do grupo CCH no plano de flexão do anel aromático. O pico referente às mesmas vibrações para os microcristais de curcumina é deslocado para 1025  $\text{cm}^{-1}$ . O pico 958  $\text{cm}^{-1}$  nos dois espectros e as regiões 806-698  $\text{cm}^{-1}$  e 796-661  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de cristais e de microcristais de curcumina, respectivamente, referem-se às vibrações *trans*-CH e *cis*-CH da curcumina, uma vez que a curcumina possui dois tipos de isomeria: tautomérica ceto-enólica e geométrica (*cis-trans*).

Com relação a diferenças entre os espectros que evidenciam a mudança polimórfica da curcumina, pode ser observado mudanças de intensidade dos picos referentes ao grupo fenol em 1415  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem com menor intensidade no espectro dos microcristais de curcumina e o alargamento dos picos entre 1602 e 1502  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos grupos cetona no espectro dos cristais de curcumina (Liu et al. 2014). Isso pode estar relacionado as diferentes interações entre grupos ceto-enólicos das moléculas dos diferentes polimorfos.

**Figura 8-** Espectros dos cristais (C) e de microcristais de curcumina (MC) obtidos por FTIR



HPMC-C- Curcumina não tratada; HPMC-MC- Curcumina tratada (HPMC-MC).

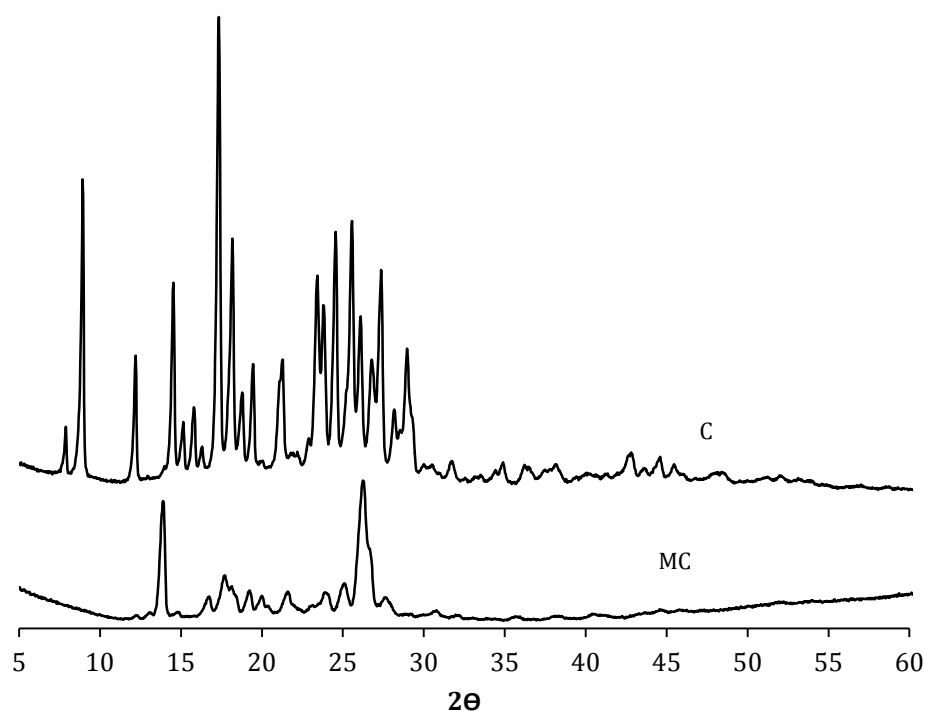
Fonte: Próprio autor

#### 4.1.4. Difração de Raios X

Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas obtidos para os cristais e microcristais de curcumina. É observado que a cristalinidade da curcumina diminuiu após a sua precipitação utilizando um antissolvente, devido a menor intensidade dos picos no difratograma dos microcristais. Isso pode estar relacionado a modificações polimórficas da estrutura da curcumina durante o processo precipitação por antissolvente. Sanphui et al. (2011) obtiveram três polimorfos da curcumina além do polimorfo considerado o mais cristalino, o qual seria a curcumina sem ser submetida a outros tratamentos após sua extração, no caso a curcumina não-tratada. Um desses polimorfos foi obtido por processo de nucleação, solubilizando curcumina em etanol e congelando a solução. Os autores reportaram que esse segundo polimorfo apresenta amorfismo, o que o torna mais solúvel em solventes polares do que a curcumina sem tratamento. Isso pode justificar a diminuição de intensidade dos picos referentes à cristalinidade da curcumina após a sua precipitação por antissolvente. Os mesmo autores também justificam que a estrutura molecular da curcumina não-tratada é dependente da simetria, apresentando uma estrutura celular de cristal monoclinica altamente organizada e um grande número de ligações de hidrogênio (O-H) entre grupos ceto-enólicos de suas moléculas, enquanto o outro polimorfo apresenta uma estrutura molecular independente da simetria com menos ligações de hidrogênio entre suas moléculas é uma estrutura celular de

cristal ortorrômbica, o que torna o composto menos cristalino. Liu et al. (2014) também obtiveram o mesmo polimorfo pelo processo de nucleação utilizando etanol e descreveram propriedades térmicas e características cristalográficas semelhantes a dos microcristais de curcumina obtidos nesse trabalho. Os autores também relataram diferenças nos picos de cristalinidade dos polimorfos em 26-27° e 14°, as quais também foram observadas nos difratogramas dos cristais e microcristais de curcumina descritos neste trabalho em 8,9°, 13,8°, 17,3° e 26°.

**Figura 9-** Difratogramas referente às amostras de cristais (C) e de microcristais de curcumina (MC) obtidos por DRX.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS

### 4.2.1. Espessura, Umidade e Propriedades de barreira ao vapor de água, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

Os resultados obtidos de espessura na Tabela 2 para os revestimentos não apresentaram diferença significativa entre as amostras do revestimento controle (HPMC), incorporado de cristais de curcumina (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-

MC). Segundo Silva (2011), o controle da espessura de revestimentos comestíveis é um importante parâmetro para se promover uniformidade dos revestimentos, e influencia demasiadamente nas propriedades de barreira e de transporte dos materiais, transferência de gases, vapor de água, dentre outros fatores.

Analisando os dados de umidade, observa-se que o revestimento controle (HPMC), diferiu do revestimento de cristais (HPMC-C), enquanto que o revestimento de microcristais (HPMC-MC) possui um teor de umidade intermediário.

Quanto aos valores de permeabilidade ao vapor de água, observa-se que não houve diferença entre o revestimento HPMC do HPMC-C, provavelmente devido à dificuldade em dispersar cristais de curcumina na matriz polimérica. Porém a permeabilidade ao vapor diminuiu para o revestimento HPMC-MC, o que indica que os microcristais de curcumina podem estar mais homogeneamente dispersos na matriz de HPMC do que os cristais de curcumina, o que implica em uma maior barreira do revestimento aos vapores.

Quanto aos valores de permeabilidade ao O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, para o revestimento controle HPMC não foi possível calcular a permeabilidade ao vapor dos gases, devido à baixa resistência dos revestimentos à pressão aplicada.

Para os revestimentos incorporados de curcumina (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC) observou-se que não houve diferença significativa quanto aos gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, indicando que a diminuição do tamanho de partículas de curcumina não influenciou na matriz quanto à permeabilidade dos gases. Os resultados mostram que a permeabilidade do CO<sub>2</sub> é maior que a do O<sub>2</sub>. Esse comportamento é atribuído ao fato do CO<sub>2</sub> ter um maior coeficiente de solubilidade comparado ao O<sub>2</sub>, e se difunde facilmente na matriz hidrofílica de HPMC (MUJICA-PAZ e GONTARD, 1997).

Tosati (2015) estudou a permeabilidade de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em revestimentos comestíveis a base de HPMC, cera de abelha, glicerol e ácido oleico. As permeabilidades ao O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> obtidas foram de  $2.11 \times 10^{-10}$  e  $2.19 \times 10^{-9}$  mol.µm/Pa.s.m<sup>2</sup>, respectivamente, para revestimentos de espessura de  $0,205 \pm 0,03$  mm. Comparando com os valores obtidos no presente trabalho, a diferença entre as ordens de grandeza pode estar relacionada com a espessura do revestimento, uma vez que a espessura dos revestimentos do autor é 2,5 vezes maior do que a espessura média dos revestimentos mostrados neste trabalho. Outra explicação pode ser devido ao uso de emulsificante Tween 80 que diminui a tensão superficial da dispersão

filmogênica, facilitando assim a difusão do gás pela matriz polimérica (BRANDELERO et al., 2013).

**Tabela 2-** Média e desvio padrão da Espessura, Umidade, Permeabilidade ao vapor de água (PVA) e Permeabilidade aos gases CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> dos revestimentos comestíveis à base de HPMC puro e incorporado cristais (HPMC-C) e microcristais de curcumina (HPMC-MC).

Revestimentos	HPMC	HPMC-C	HPMC-MC
<b>Espessura (mm)</b>	0,075 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,078 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,072 ± 0,01 <sup>a</sup>
<b>Umidade (%)</b>	20,26 ± 1,16 <sup>a</sup>	18,58 ± 0,73 <sup>b</sup>	19,09 ± 0,96 <sup>ab</sup>
<b>PVA (g.m<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)x10<sup>-7</sup></b>	4,98 ± 0,26 <sup>a</sup>	4,71 ± 0,39 <sup>a</sup>	4,08 ± 0,42 <sup>b</sup>
<b>Perm. a O<sub>2</sub> (x10<sup>-11</sup>)</b>	-	5,61 ± 1,22 <sup>a</sup>	8,05 ± 1,44 <sup>a</sup>
<b>Perm. a CO<sub>2</sub> (x10<sup>-11</sup>)</b>	-	7,19 ± 2,89 <sup>a</sup>	2,27 ± 8,83 <sup>a</sup>

\*Letras iguais nas linhas significam que as amostras não diferem significativamente (p<0,05). Tukey HSD test.

#### 4.2.2. Propriedades mecânicas

Na Tabela 3 estão apresentas os resultados das propriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis quanto à tensão de ruptura, deformação e módulo de Young.

Observa-se que a incorporação de material cristalino (curcumina) na matriz de HPMC aumentou a tensão de ruptura do revestimento, indicando um aumento da rigidez do revestimento. Isso é corroborado pelos testes de alongamento, os quais a porcentagem de alongamento diminuiu evidenciando a perda de flexibilidade dos revestimentos com a incorporação da curcumina na matriz de HPMC. O módulo de Young não apresentou diferença significativa, indicando que não houve diferença entre as razões tensão de tração/deformação até o limite de proporcionalidade do material.

Por outro lado, a incorporação de microcristais de curcumina na matriz de HPMC não modificou significativamente a tensão de ruptura dos revestimentos HPMC-MC e apresentou porcentagem intermediária de alongamento entre os revestimentos HPMC e HPMC-C, o que indica que a precipitação por antissolvente da curcumina manteve a flexibilidade dos revestimentos de HPMC comparado com os revestimentos HPMC-C. Com relação ao módulo



de Young também não houve diferença significativa dos revestimentos de HPMC-MC comparados com os revestimentos de HPMC e HPMC-C.

Os valores obtidos para tensão de ruptura, deformação e módulo de Young nesse estudo encontram-se próximos aos obtidos por López de Dicastillo et al,(2016) que analisaram revestimento à base de um derivado de celulose (metilcelulose) reticulada com adição de extrato de baga chilena, obtiveram valores para tensão de ruptura, deformação e módulo de young de 6,3 a 10,3; 53 a 69 e 76 a 132, respectivamente.

**Tabela 3.** Média e Desvio Padrão das propriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis: Tensão de ruptura, Deformação, Módulo de Young.

<b>Revestimentos comestíveis</b>	<b>HPMC</b>	<b>HPMC-C</b>	<b>HPMC-MC</b>
Tensão de Ruptura (MPa)	8,43 $\pm$ 1,45 <sup>a</sup>	10,11 $\pm$ 2,37 <sup>b</sup>	8,65 $\pm$ 1,09 <sup>a</sup>
Alongamento (%)	47,93 $\pm$ 5,05 <sup>a</sup>	42,35 $\pm$ 6,98 <sup>b</sup>	45,39 $\pm$ 7,61 <sup>ab</sup>
Módulo de Young (MPa)	156,23 $\pm$ 16,46 <sup>a</sup>	145,73 $\pm$ 16,52 <sup>a</sup>	153,82 $\pm$ 16,75 <sup>a</sup>

HPMC- revestimento controle; HPMC-C- revestimento de cristais de curcumina e HPMC-MC- revestimentos de microcristais de curcumina.

\*Letras iguais nas linhas significam que as amostras não diferem significativamente (p<0,05). Tukey HSD test.

#### 4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

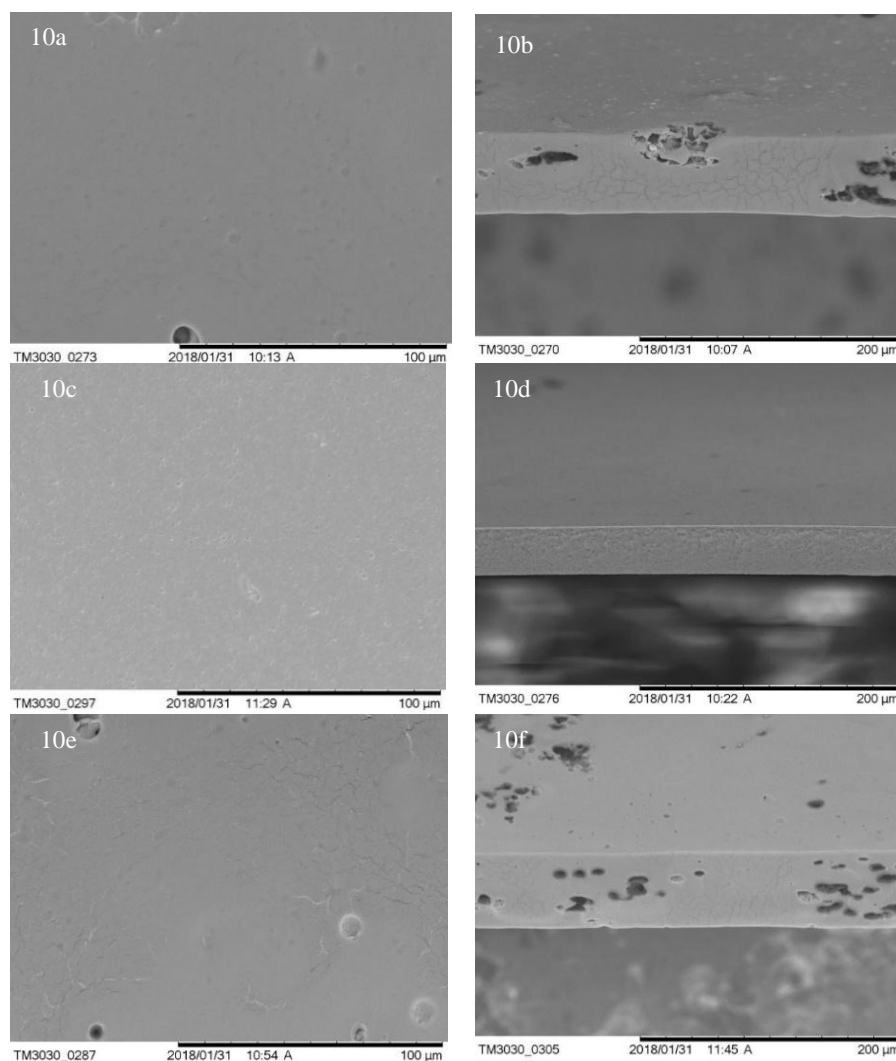
Na Figura 10 estão apresentadas as imagens de MEV da superfície e da seção transversal dos revestimentos controle à base de HPMC puro (HPMC), revestimento à base de HPMC incorporado de cristais de curcumina (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC).

Observando-se as superfícies dos revestimentos são observadas a presença de algumas cavidades e ondulações, que pode ter sido ocasionada pela presença de bolhas que não foram efetivamente removidas. Essas bolhas podem ser observadas nas seções transversais dos revestimentos.

Durante a formação dos revestimentos, as condições ambientais podem influenciar na sua característica de coesão. Se durante a secagem for aplicada temperatura excessiva, pode acarretar em uma evaporação excessiva do solvente, podendo prematuramente imobilizar moléculas de polímeros fazendo com que elas se unam num filme contínuo. Isto pode

ocasionar a formação de revestimentos defeituosos, com cavidade ou espessuras não uniforme, aumentando a permeabilidade dos revestimentos (MAIA e al., 2000).

**Figura 10-** Micrografias de MEV dos revestimentos à base de HPMC puro, incorporados de cristais e microcristais de curcumina.



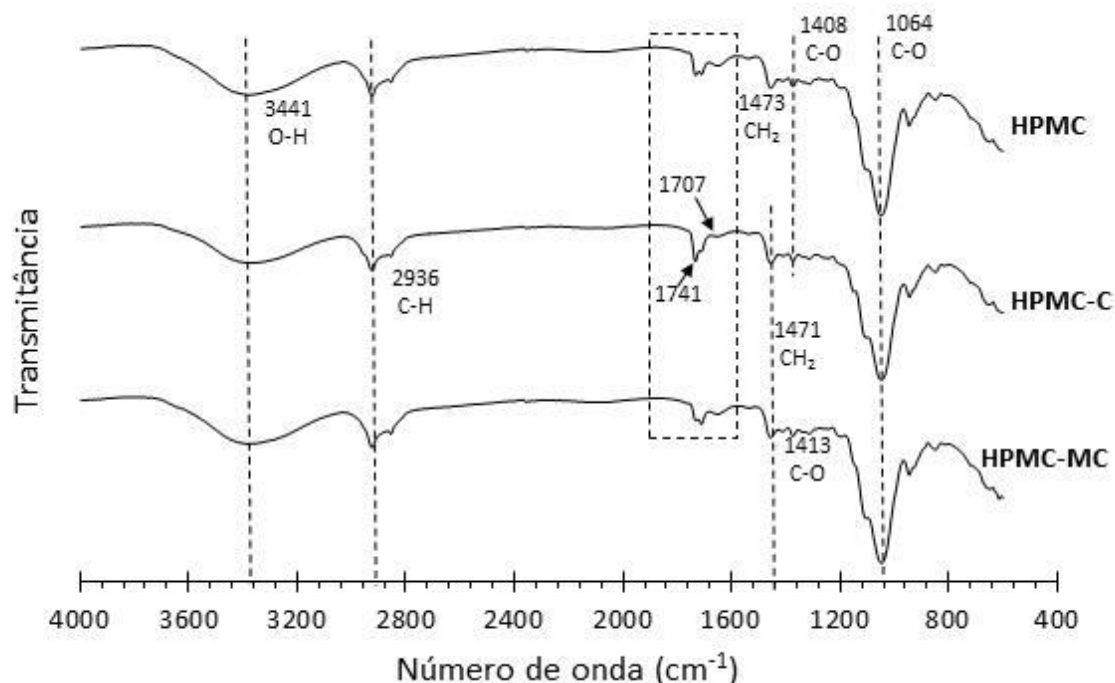
(10a) - Superfície do revestimento controle à base de HPMC, ampliação de 1 kx; (10b) - Seção transversal do revestimento controle à base de HPMC, 500 x; (10c) - Superfície do revestimento à base de HPMC incorporado de cristais de curcumina, 1 kx; (10d) - Seção transversal do revestimento à base de HPMC incorporado de cristais de curcumina 500x; (10e) - Superfície do revestimento à base de HPMC incorporado de microcristais de curcumina, 1 kx; (10f) - Seção transversal do revestimento à base de HPMC incorporado de microcristais de curcumina, 500x.

#### 4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 11 são mostrados os espectros dos revestimentos de à base de HPMC puro e incorporado de cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC). A banda larga centrada em  $3441\text{ cm}^{-1}$  refere-se à vibrações O-H de ligações intermoleculares de H entre cadeias de HPMC e de curcumina com HPMC. É observado que essa banda diminuiu de intensidade para os revestimentos de HPMC-C e HPMC-MC, indicando que houve a incorporação de cristais e de microcristais de curcumina na matriz de HPMC e que a incorporação do cristal pode ter diminuído a hidrofiliabilidade dos revestimentos, o que corrobora os resultados de permeabilidade ao vapor de água (SAHOO, CHAKRABORTI, & BEHERA, 2012).

O pico em  $2936\text{ cm}^{-1}$  é referente às vibrações de alongamento C-H das cadeias poliméricas de HPMC, enquanto os picos  $1707$  e  $1741\text{ cm}^{-1}$  são referentes às vibrações C=O de ácido carboxílico do ácido oleico. É observado um leve aumento de intensidade desse pico para os revestimentos HPMC-C, o que indica que a curcumina pode ter dificultado a homogeneização do ácido oleico nos revestimentos. No espectro do revestimento de HPMC-MC esse aumento de intensidade não é observado, o que sugere que o processo de precipitação por antissolvente para reduzir o tamanho de partícula dos cristais de curcumina pode ter contribuído para maior homogeneização do revestimento. Esses cristais também podem ter sido amorfizados pela matriz de HPMC, o que pode contribuir para a homogeneização do revestimento. As bandas  $1473$ ,  $1408$  e  $1064\text{ cm}^{-1}$  no espectro de HPMC são referentes às vibrações de alongamento C-H, C-O e C-O de grupos  $\text{CH}_2$  e de grupos éter, respectivamente (DING, ZHANG et LI, 2015). Nos espectros dos revestimentos HPMC-C e HPMC-MC, o pico em  $1408\text{ cm}^{-1}$  é deslocado para  $1413\text{ cm}^{-1}$ . Outros picos referentes aos cristais de curcumina podem ter sido sobrepostos pelos picos referentes ao espectro de HPMC.

**Figura 11-** FTIR dos revestimentos controle (HPMC) e com incorporação de cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC)



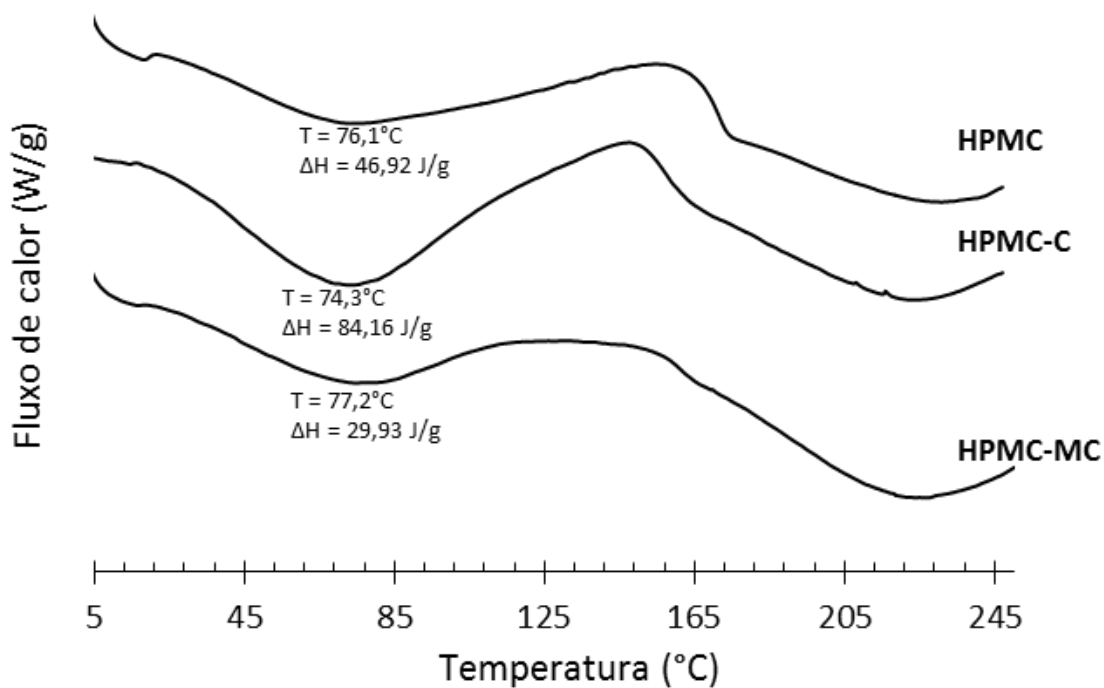
#### 4.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Nas Figuras 12 e 13 são mostradas os termogramas de DSC referentes ao histórico térmico e à segunda corrida, respectivamente, dos revestimentos controle (HPMC) e com incorporação cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC). No termograma referente à segunda corrida (Figura 13) não foi possível identificar eventos endotérmicos de segunda ordem (transição vítrea). Seria necessário a realização de uma nova análise com uma faixa de varredura de temperatura mais extensa para conclusão da análise.

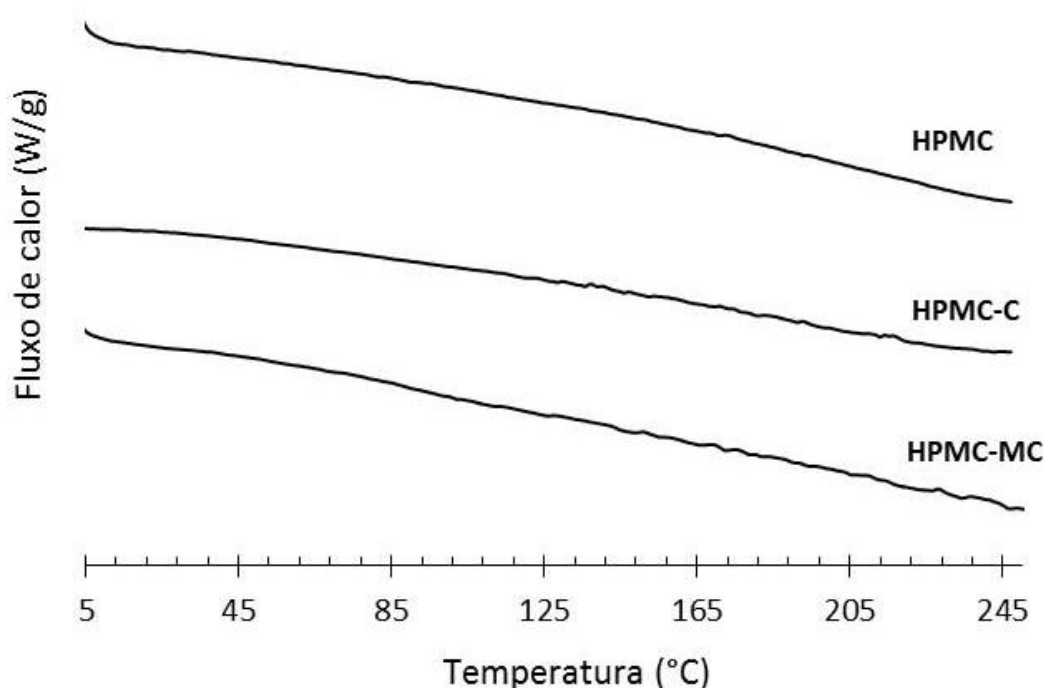
No termograma referente ao histórico térmico (Figura 12) é possível observar para todos os revestimentos um evento endotérmico de primeira ordem em aproximadamente 75°C, o qual pode ser referente à evaporação de moléculas de água retidas nos revestimentos. Também é observado que não há eventos endotérmicos de primeira ordem referentes à temperatura de fusão dos cristais e microcristais de curcumina, o que indica que os cristais podem ter sido amorfizados pela matriz de HPMC, ou seja, podem ter interagido molecularmente com as cadeias de polímero. Isso pode contribuir no aumento da solubilidade dos cristais de curcumina e consequentemente aumentar sua biodisponibilidade, uma vez que

HPMC é muito utilizada como excipiente de compostos ativos cristalinos, como fármacos (ALVES et al., 2012).

**Figura 12-** Termogramas de DSC referentes ao histórico térmico dos revestimentos controle (HPMC) e com incorporação de cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC).



**Figura 13-** Termogramas de DSC referentes à segunda varredura para os revestimentos controle (HPMC) e com incorporação cristais (HPMC-C) e de microcristais de curcumina (HPMC-MC).



#### 4.2.6 Cinética de migração dos cristais e microcristais de curcumina do HPMC para fluido simulante

Na Tabela 5 estão apresentados os coeficientes de difusão obtidos para curcumina e microcristais de curcumina baseadas no modelo de difusão fickiana. Na Figura 14 (b) estão apresentados o ajuste do modelo aos dados de concentração de curcumina migrada para o fluido simulante. É observado que o modelo apresentara um bom ajuste aos valores, pelos valores do coeficiente de difusão apresentados na Tabela 5, a qual também mostra que não houve diferença significativa entre os coeficientes de difusão para os cristais. Porém os microcristais apresentaram maior desvio padrão para o coeficiente de difusão obtido, o que indica que a técnica de precipitação por antissolvente pode ter reduzido o tamanho dos cristais de curcumina de forma irregular ou pode ter apenas quebrado desordenadamente as ligações mais fracas entre as estruturas microcristalinas da curcumina (contorno de grãos), o que causaria a precipitação de microcristais de diferentes tamanhos.

As curvas de percentual de curcumina migrada (Figura 14.a) demonstram que o percentual de microcristais de curcumina migrada após 30 min de análise é superior ao

percentual de cristais de curcumina migrado após o mesmo período, 53,9 e 7,9%, respectivamente. Isso evidencia que devido à maior área superficial dos microcristais de curcumina, estes possuem maior interação com o solvente, conseguindo difundir para o meio simulante com maior facilidade comparados aos cristais de curcumina, o que viabiliza a técnica de precipitação por antissolvente promissora na tentativa de aumentar a biodisponibilidade da curcumina. Além disso, como comprovado pelos resultados de DRX, os microcristais de curcumina são mais amorfos do que os cristais de curcumina, o que aumenta sua solubilidade em solventes polares e aumenta sua dispersão molecular na matriz polimérica. Maiores percentuais de migração podem não ter sido alcançados pelo fato da curcumina, mesmo após a precipitação por antissolvente apresentar cristalinidade. Os testes de liberação em duplicata apresentaram um pequeno erro padrão, indicando que os microcristais, apesar de hipoteticamente terem sido precipitados de forma desordenada, encontram-se bem distribuídos pela matriz polimérica.

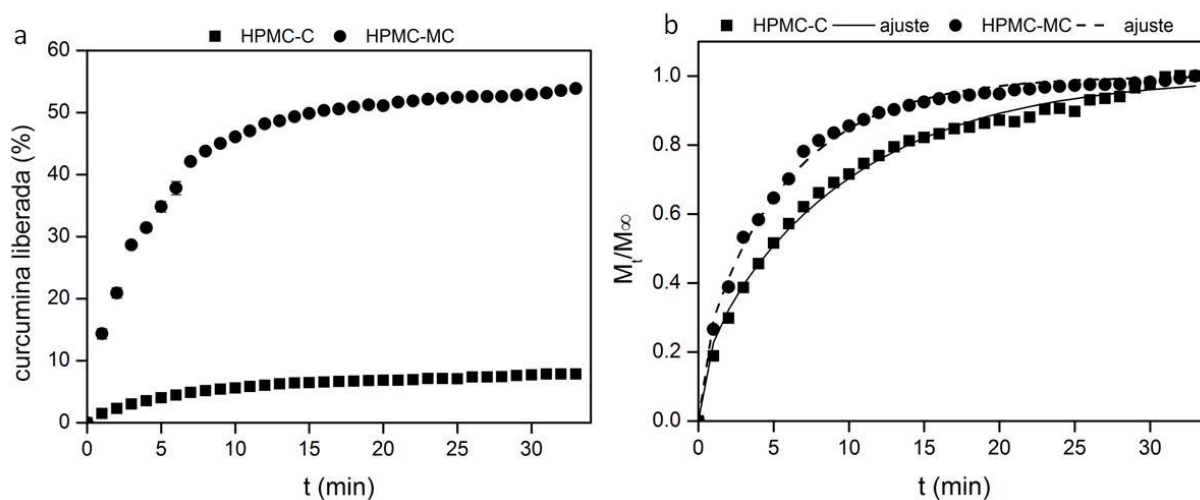
**Tabela 4-** Média e Desvio Padrão dos Coeficientes de Difusão ( $D_{ab}$ ) dos cristais e dos microcristais de curcumina dos revestimentos comestíveis à base de HPMC para o fluido simulante.

Revestimentos	$D_f \times 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$R^2$
HPMC-C	$5,3173 \pm 0,07^a$	$0,9930 \pm 0,143$
HPMC-MC	$7,0749 \pm 1,26^a$	$0,9936 \pm 0,003$

HPMC-C- revestimento de curcumina não tratada e HPMC-MC- revestimentos de microcristais de curcumina.

\*Letras iguais nas colunas significam que as amostras não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ). Test Tukey HSD.

**Figura 14-** Estudo cinético da migração de curcumina e de microcristais de curcumina para fluido simulante incorporados em matriz de HPMC a 25°C.



HPMC-C- revestimento à base de HPMC incorporados de cristais de curcumina e HPMC-MC- revestimentos à base de HPMC incorporados de microcristais de curcumina.

a. Percentual de microcristais de curcumina liberados para o meio simulante a partir dos revestimentos a base de HPMC.

b. Curva de liberação cinética adimensionalizada.

\*Testes realizados em etanol 98,8% como meio simulante.



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido e caracterizado revestimentos comestíveis à base de HPMC incorporados de cristais curcumina e de microcristais de curcumina obtidos via precipitação por antissolvente para futura aplicação em alimentos.

As micrografias de MEV mostraram que a precipitação por antissolvente reduziu o tamanho dos cristais de curcumina, porém a técnica precisa ser otimizada para que cristais de tamanho mais uniforme sejam obtidos.

Os resultados de propriedade mecânica (tração, alongamento) e de barreira ao vapor de água e a gases mostraram ligeiro aumento com a incorporação dos cristais e microcristais de curcumina. Mostrando que um próximo passo da pesquisa seria a investigação da melhor proporção HPMC: Curcumina para melhorar propriedades dos revestimentos.

As análises de DSC, DRX e FTIR comprovaram que o método de precipitação por antissolvente causou mudanças polimórficas dos cristais de curcumina, diminuindo sua cristalinidade e proporcionando uma difusão mais rápida da matriz polimérica para o meio simulante.

E por último, os resultados de migração em fluido simulante de curcumina mostraram que a matriz de HPMC foi um bom excipiente para a dispersão de curcumina e que a amorfização parcial dos cristais de curcumina pela precipitação por antissolvente permitiu que uma maior quantidade do composto fosse extraída da matriz polimérica para o meio simulante, o que permite supor que os microcristais de curcumina consigam migrar mais facilmente para um alimento, ou seja maior sua solubilidade da curcumina, indicativo que também possa ter aumentado a biodisponibilidade da curcumina.

## 6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Realização da análise de difração de Raios X (DRX) nos revestimentos comestíveis;

Realização de análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com uma faixa de varredura de temperatura mais extensa, em outras condições de taxa de aquecimento e vazão de N<sub>2</sub>;

Otimização da técnica de precipitação por antissolvente para obtenção de cristais com tamanhos mais homogêneos;

Estudo em matrizes poliméricas excipientes que possam melhorar ainda mais a biodisponibilidade da curcumina;

Análise da biodisponibilidade da curcumina;

Aplicação dos revestimentos comestíveis em alimentos gordurosos, como o queijo, sua caracterização e cinética de liberação.

## REFERÊNCIAS

- AK, Tuba; İLHAMIGÜLÇİN. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. **Chemico-biological Interactions**, Erzurum, Turkey, v. 174, p.27-37, 10 jul. 2008.
- ALMEIDA, Heloísa Helena Scorsato de. **Estudo de formulações hidrofílicas do corante natural curcumina para aplicação em iogurtes**. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Politécnico - Escola Superior Agrária de Bragança, Bragança, 2017.
- ALVES, Lariza Darlene Santos et al. Avanços, propriedades e aplicações de dispersões sólidas no desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas: Dispersões sólidas no desenvolvimento de formas farmacêuticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Recife, p.17-25, 2012.
- ANAND, P.; THOMAS, S. G.; KUNNUMAKKARA, A. B.; SUNDARAM, C.; HARIKUMAR, K. B.; SUNG, B.; THARAKAN, S. T.; MISRA, K.; PRIYADARSINI, I. K.; RAJASEKHARAN, K. N.; AGGARWAL, B. B. Biological activities of curcumin and its analogues (Congeners) made by man and Mother Nature. *Biochemical Pharmacology, Special Issue: Apoptosis World* 2008. v. 76, n. 11, p. 1590–1611, 1 dez. 2008.
- ARAUJO, Grace Kelly Pepineli de. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com extrato de própolis**. 2014. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica do Paraná, Campo Mourão, 2014.
- AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de; FARIA, José de Assis Fonseca; AZEREDO, Alberto Monteiro Cordeiro de. Embalagens ativas para alimentos. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 20, n. 3, p.337-341, set. 2000.
- BAKER, R.W. Membrane transport theory. In: **Membrane Technology and Applications**, 2.ed. California: Menlo Park: John Wiley & Sons, 2004. Cap 2. P. 15-87
- BALDWIN, E.A. Surface treatments and edible coating in food preservation. **Handbook of Food Preservation**, 2ª Ed., p. 477-507, 1999.

BICH, V.T. THUY, N.T. BINH, N.T. HUONG, N.T.M. LUONG, P.N.D. Yen, T.T. in: D.T. Cat, A. Pucci, K. Wandelt (Eds.), **Physics and Engineering of New Materials**, Springer Publications, Berlin, p. 271–278, 2009.

BITENCOURT, Camila Marques. **Desenvolvimento e aplicação de filmes à base de gelatina aditivados com extrato etanólico de cúrcuma**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

BORRIN, Thais Ribeiro. **Nanoemulsões produzidas pelo método do ponto de inversão da emulsão (EIP) para encapsulação de curcumina: Parâmetros e produção, estabilidade físico química e incorporação em sorvete**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015

BRANDELERO, R.P.H.; GROSSMANN, M.V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de Filmes de Amido/Poli (Butilne Adipato CoTereftalato) (Pbat) Adicionados de Tween 80 e Óleo de Soja. **Polímeros**, v. 23, p. 270-275, 2013.

CARVALHO, Deivis de Moraes. **Avaliação da solubilidade da curcumina e caracterização de filme ativo incorporado com nanosuspensão de curcumina**. 2014. 76 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás Escola de Agronomia, Goiânia, 2014.

CECILIO FILHO, Arthur Bernardes et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciencia Rural**. Santa Maria, p. 171-175, jan. 2000

CRANK, J. THE MATHEMATICS OF DIFFUSION. SECOND EDITION ed. London: CLARENDON PRESS, 1975.

DA SILVA, S.E. **Caracterização do transporte facilitado em contendo biotransportadores para separação do oxigênio**. Dissertação de Mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro. 2009.

DAI, Lei et al. Structural characterization, formation mechanism and stability of curcumin in zein-lecithin composite nanoparticles fabricated by antisolvent co-precipitation. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 237, p.1163-1171, 1 jun. 2017.

DALVI, S.V.; THORAT, A. A. Liquid antisolvent precipitation and stabilization of nanoparticles of poorly water soluble drugs in aqueous suspensions: Recent developments and future perspective. **Chemical Engineering Journal**, v.181, p. 1-34, 2012.

DING, C., ZHANG, M., & LI, G. (2015). Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film. **Carbohydrate Polymers**, 119, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.057>

FAKHOURI, F. M. ET AL. Filmes e coberturas compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007.

GOVINDARAJAN, V. S.; STAHL, W. H. Turmeric — chemistry, technology, and quality. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 12, n. 3, p. 199–301, 1 jun. 1980.

GRASSO, Eliane da Costa; AOYAMA, Elisa Mitsuko; FURLAN, Marcos Roberto. AÇÃO ANTIINFLAMATÓRIA DE Curcuma longa L. (ZINGIBERACEAE). **Revista Eletrônica Thesis**, São Paulo, n. 28, p.117-129, 2017.

GUIMARAES, Lucas Cardoso et al. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) - PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops And Products**. Salvador, p. 388-397. 1 dez. 2017.

IGARASHI, Maria Crystina. **Desenvolvimento de filme comestível à base de alginato incorporado do agente antimicrobiano óleo essencial de cravo: aplicação em alimento**. 2010. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, 2010.

KAKRAN, M., Sahoo, NG, Tan, I. e Li, L. (2012). Preparação de nanopartículas de curcumina antioxidante pouco solúvel em água por métodos de precipitação antisolvente. **Journal of Nanoparticle Research, Arlington**, 14, 757, 2012.

KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; TRYSTRAM, G. From macroscopic to molecular scale investigations of mass transfer of small molecules through edible packaging applied at interfaces of multiphase food products. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 10, n. 1, p. 116–127, jan. 2009.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. **Edible films and coating: a review**. Food Technol, v.40, n 12, p 47-59, 1986.

KOLEV, T.M. VELCHEVA, E.A. STAMBOLIYSKA, B.A. SPITELLER, M., Int. J. **Quantum Chem.** n.102, p.1069–1079, 2005.

LIU, Jin et al. Solubility and Crystal Nucleation in Organic Solvents of Two Polymorphs of Curcumin. **Pharmaceutics, Drug Delivery And Pharmaceutical Technology**, Limerick, Ireland, n. 104, p.2183-2189, 2014.

LOPES C. M.; LOBO J. M. S.; COSTA P. **Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos**. Rev. Bras. Ciênc. Farm., São Paulo, v. 41, n. 2, p.143-154, 2005

LÓPEZ DE DICASTILLO, C. et al. Antioxidant films based on cross-linked methyl cellulose and native Chilean berry for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1052–1060, 2016.

MAIA, Luciana Helena et al. Filmes Comestíveis: Aspectos Gerais, Propriedades de Barreira a umidade e oxigênio. **B.ceppa**. Curitiba, p. 105-128. jan. 2000.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-156, jan. 2010.

MASTROMATTEO, M.; BARBUZZI, G.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M. A. Controlled release of thymol from zein based film. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 10, n. 2, p. 222–227, abr. 2009. A. Controlled release of thymol from zein based film. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 10, n. 2, p. 222–227, abr. 2009.

MENDONÇA, Leonardo Meneghin. **Avaliação de uma preparação hidrossolúvel de curcumina sobre a toxicidade induzida pelo quimioterápico cisplatina: possíveis efeitos protetores in vitro e in vivo, e identificação de alterações na expressão do gene Tp53**. 2012. 53 f. Tese (Doutorado) - Curso de Farmácia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

MOHAN, P.R. Krishna et al. Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, Kerala, India, p.77-84, 2012.

MORAES, Kessiane Silva de. **Influência da Atmosfera Modificada e cobertura comestível na qualidade de physalis (Physalis peruviana L.) armazenadas em diferentes temperaturas**. 2013. 297 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MUJICA-PAZ, H.; GONTARD, N. Oxygen and Carbon dioxide Permeability of Wheat Gluten Film: Effect of Relative Humidity and Temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 4101-4105. 1997.

NAHAR, L.; SARKER, S. Phytochemistry of the genus Curcuma. In: RAVINDRA, P. .; BADU, K. .; SIVARAMAN, K. (Ed.). **Turmeric. Medicinal and aromatic plants - industrial profiles**. New York: CRC Press, 2007. p. 71–106.

ORIA, Alejandra Bermúdez et al. Physical and functional properties of pectin-fish gelatin films containing the olive phenols hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenylglycol. **Carbohydrate Polymers**. Servilhe, p. 368-377. 15 dez. 2017.

PAULA, Roberta Lopes de. **Filmes e Coberturas a base de resíduo da extração de corante de cúrcuma**. 2016. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

RIGO, Lisandra Naiara. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis**. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias, Uri - Campus de Erechim, Erechim, 2006.

ROCHA, Geisa Oliveira. **Obtenção e Caraterização de Filmes Biodegradáveis a partir de Misturas de Amido de Mandioca e Extrato Proteico de Soja**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Ufrjr Instituto de Tecnologia, Seropédica, Rj, 2009.

ROTTA, Jefferson. **Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose**. 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de

Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SADEGHI, F. et al. Antisolvent precipitation technique: A very promising approach to Sahoo, S., Chakraborti, C. K., & Behera, P. K. Spectroscopic investigations of a ciprofloxacin/HPMC mucroadhesive suspension. **International Journal of Applied Pharmaceuticals**, 4(3), 1–8 2016.

SANPHUI, Palash et al. New polymorphs of curcumin: Supramolecular Chemistry webbased thematic issue. **Supramolecular Chemistry Webbased Thematic Issue: Supramolecular Chemistry webbased thematic issue**, n. 47, p. 5013-5015. 2011.

SHIMADA, Robson T.; FONSECA, Matheus S.; PETRI, Denise F.S. The role of hydroxypropyl methylcellulose structural parameters on the stability of emulsions containing Spirulina biomass. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. São Paulo, p. 137-145. 02 jun. 2017.

SHOJAEE-ALIABADI, S. et AL. Characterization of antioxidant-antimicrobial k-carrageenan films containing Satureja hortensis essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 52, p. 116-124, 2013.

SILVA, Everton Menezes da. **Produção de caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, Milena Nascimento da. **Incorporação de curcumina e cristais de curcumina em revestimento comestível à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)**. 2018. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.



SOUSA, Romaildo Santos de. **Influência da concentração de óleo essencial de alecrim (*rosmarinus officinalis*) nas propriedades de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose (hpmc).** 2016 83 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SOUZA, Lauriano et al. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. **Industrial Crops And Products**. Rochester, NY, p. 565-572. 15 nov. 2017.

SOUZA, Sílvia Maria Almeida de. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteína miofibrilares de origem bovina.** 2001. 224 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SRIVASTAVA, K. C.; BORDIA, A.; VERMA, S. K.. Curcumin, a Major Component of Food Spice Turmeric (*Curcuma longa*) Inhibits Aggregation and Alters Eicosanoid Metabolism in Human Blood Platelets. **Prostaglandins Leukotrienes And Essential Fatty Acids**. Odense, p. 223-227. 16 ago. 1994.

TIRCA, I. et al. In vitro testing of curcumin based composites coatings as antitumoral systems against osteosarcoma cells. **Applied Surface Science**, Bucharest, Romania, p.1040-1051, 12 jul. 2017.

TOSATI, J. V.; LERIN, LINDOMAR A. ; OLIVEIRA, D. ; SARANTOPOULOS, C. I. ; MONTEIRO, ALCILENE R. . Respiration Rate of Cherry Tomatoes and Gas Permeability of Hydroxypropylmethyl Cellulose-Based Coating. **International Journal of Emerging Technology and Advance Engineering**, v. 5, p. 281-287, 2015.

TOSATI, Juliano Vinícius. **Cobertura comestível à base de amido de cúrcuma: estudo do processo de migração e liberação da curcumina em meio simulante e efeito antimicrobiano em salsicha.** 2017. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

WANG, Y.-J. et al. Stability of curcumin in buffer solutions and characterization of its degradation products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 15, p. 1867-1876, 1997.

WRONA, Magdalena et al. Development and characterisation of HPMC films containing PLA nanoparticles loaded with green tea extract for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**. Zaragoza, p. 108-117. jan. 2017.

YEN, Feng-lin et al. Curcumin Nanoparticles Improve the Physicochemical Properties of Curcumin and Effectively Enhance Its Antioxidant and Antihepatoma Activities. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 58, p. 7376-7382. 20 maio 2010.

ZHENG, Bingjing et al. Impact of delivery system type on curcumin stability: Comparison of curcumin degradation in aqueous solutions, emulsions, and hydrogel beads. **Food Hydrocolloids**, China, p.187-197, 20 maio 2017.